

UNIVERSITÉ MOHAMMED V - AGDAL
FACULTÉ DES SCIENCES
Rabat



N° d'ordre 2722

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par

ENNAJIH Hamid

Discipline : **Chimie-Nanomacomposites**

Spécialité : **Chimie Organique**

Synthèse de nouveaux surfactants pour la modification des argiles, étude et caractérisation des nanocomposites et biocomposites produits

Soutenue le **19 Juillet 2014** devant le jury composé de :

Président :

- **El Mokhtar ESSASSI** Professeur (PES) Faculté des Sciences, Rabat,

Examineurs :

- **Abdelkrim MAAROUFI** Professeur (PES) l'Université Mohammed V-Agdal- Rabat

- **Khalid DRAOUI** Professeur (PES) l'Université Abdelmalek Essaadi, Tetouan

- **Mohammed BENCHIDMI** Professeur (PES) l'Université Mohammed V-Agdal- Rabat

- **Rachid BOUHFI** Docteur Chercheur à MAScIR, Rabat

- **Abouelkacem QAIS** Docteur Responsable de laboratoire de mise en œuvre
à MAScIR, Rabat.

Faculté des Sciences, 4 Avenue Ibn Battouta B.P. 1014 RP, Rabat – Maroc

Tel +212 (0) 37 77 18 34/35/38, Fax : +212 (0) 37 77 42 61, <http://www.fsr.ac.ma>

Remerciements

Ce travail a été réalisé en collaboration entre la Faculté des Sciences de Rabat, laboratoire de chimie organique hétérocyclique, et MAScIR (Morrocan Fondation for Advanced Science, Innovation and Research).

Premièrement, J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur EL Mokhtar ESSASSI (Professeur à la Faculté des Sciences, Rabat), autant que directeur de thèse et président de jury, qui m'a chaleureusement accueillie au sein de son Laboratoire, et a toujours su me soutenir et m'épauler dans les moments les plus difficiles. Je le remercie pour les nombreuses discussions, scientifiques ou non, que nous avons partagées tout au long de mon parcours de recherche.

Je remercie Monsieur MAAROUFI Abdelkrim (Professeur à la Faculté des Sciences, Rabat) pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant d'être rapporteur de cette thèse.

Je remercie Monsieur BENCHIDMI Mohammed (Professeur à la Faculté des Sciences, Rabat) d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Monsieur DRAOUI Khalid (Professeur à l'Université Abdelmalek Essaadi, Tetouan) d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Monsieur BOUHFID Rachid (Chercheur à MAScIR, Rabat) n'a pas compté son temps pour me rendre service et m'apporter ses connaissances scientifiques chaque fois que je l'ai sollicité. Je le remercie pour sa contribution très intéressante à ce travail ainsi que pour la qualité de ses explications.

Je remercie Monsieur Abouelkacem Qaiss (Responsable de laboratoire de mise en œuvre à MAScIR, Rabat) d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tien a remercié Monsieur EL KADIB Abdelkrim (Professeur à l'université euro-méditerranéenne de Fes) pour sa disponibilité, pour son écoute, pour ses grandes qualités pédagogiques, ainsi que pour sa rigueur scientifique, qu'il a su me communiquer pour mener au mieux ce travail de recherche. J'ai apprécié ses critiques

constructives, ainsi que son enthousiasme, qui ont sans cesse renouvelé mon ardeur au travail et ont ainsi constitué un précieux soutien.

Dans le cadre cette collaboration j'ai eu la chance d'être parmi les thésards qui ont été admis, cela m'a permis ainsi de bénéficier des connaissances et des compétences du personnels de MAScIR et d'apprendre de leur savoir-faire complémentaire, d'autre part, j'ai eu la chance d'avoir accès aux appareils dont j'avais besoin dans mes recherches. Je souhaitais donc remercier l'ensemble des personnels de MAScIR de m'avoir si bien préparé le terrain.

Par ailleurs, cette thèse s'est appuyée sur un bon nombre d'expériences et d'expertises ainsi que sur la qualité des échanges techniques et scientifiques au sein du laboratoire. Je tiens tout d'abord à remercier Steve PAULIOT, qui m'a initiée à l'utilisation de plusieurs appareils (IR, TGA, DRX, UV-Visible,...) et a su me faire profiter de ses vastes connaissances théoriques et expérimentales dans le domaine. Je remercie le personnel technique (Si Mohammed, Abdelkrim et Marlaine Resseau) qui m'ont aidé et soutenu.

Je tiens à remercier Monsieur Mustapha BOUSMINA (Président de l'université euro-méditerranéenne de Fes), d'avoir initialisé ce projet, pour ses idées précieuses et pour les discussions scientifiques qui ont mené à bien ce travail.

Ces remerciements seront l'occasion pour moi de saluer la bonne ambiance qui règne entre les doctorants. Plus particulièrement, je tiens à remercier Younes EL Brahmi, Hicham GUEDDAR pour l'ambiance conviviale et sympathique qu'ils savent assurer. Et surtout, je tiens à remercier Jean-pierre Basilua et Abdelillah ELHAKKOUR mes anciens collègues du Laboratoire LCOHC qui ont su m'aider, m'encourager et me supporter.

Enfin, je ne peux terminer sans remercier ma femme, pour son soutien sans limite, qui a incontestablement participé à mon équilibre et à la réussite de cette thèse.

Pour finir, je remercie profondément mes parents, ma sœur, et mon frère, pour leur soutien quotidien et pour leur encouragement.

Sommaire

Introduction générale	8
CHAPITRE I Etat des connaissances	12
I. Introduction :	13
II. Nanocomposites à base d'argile :.....	13
II.1. Définition	13
II.2. Méthodes de préparation des nanocomposites à base d'argile:	14
II.2.1. Par voie thermique	14
II.2.2 Par voie radiative :.....	19
II.3. Structure des nanocomposites :	20
II.4. Types de polymères les plus utilisés pour les nanocomposites.....	21
II.4.1. Polymères de condensation :.....	22
II.4.2. Polyoléfines:.....	23
II.4.3. Les polymères spéciaux :	23
II.4.3. Les polymères biodégradables :.....	24
III. Les Argiles :	31
III.1. Les charges minérales :	31
III.2. Les différents types d'argile :.....	31
III.3. Structure des argiles:.....	31
III.3.1. Structure feuilletée :.....	31
III.4. Les phyllosilicates.....	33
III.5. Propriétés des phyllosilicates 2:1 :.....	36
III.5.1 Surface spécifique :	38
III.5.2. Capacité d'échange cationique :	40
III.5.3. Gonflement dans l'eau:	41
III.5.4. Microstructuration :	44
III.5.5. Porosité de la montmorillonite :	46
III.6. Traitement organophile :	47
III.6.1. Méthodes de modification non-covalentes :.....	47
III.6.2. Méthodes de modification covalentes :.....	55
IV. Le benzimidazole et le thiabendazole:.....	60
IV.1. Benzimidazole :	60
IV.2. Thiabendazole :	61
V. Applications industrielles de nanocomposites à base d'argile	63
V.1. Propriétés structurales :.....	63
V.2. Propriétés de barrière :.....	64
V.3. Réduction de l'inflammabilité :	66

V.4. Conclusion	68
CHAPITRE II SURFACTANTS POUR LA MODIFICATION D'ARGILE, MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET LES NANOCOMPOSITES PRODUITS	83
I. DOMAINE DE L'INVENTION	84
II. ÉTAT DE LA TECHNIQUE	84
III. DESCRIPTION DE L'INVENTION	84
IV. BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS	87
V. DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION	88
V.1. Montmorillonite	88
V.2. Surfactants	88
V.3. Caractérisation des surfactants synthétisés :	89
V.4. Préparation des argiles organophiles	91
V.5. Préparation de polypropylène nanocomposites	91
V.6. Procédure de caractérisation	92
V.6.1. La diffraction des rayons X (DRX)	92
V.6.2. Analyse thermogravimétrique	92
V.6.3. InfraRouge à transformée de Fourier	92
V.7. Résultats et discussion :	93
V.7.1. Surfactants dérivés du benzimidazole:	93
V.7.2. Argile organophile	98
b. Diffraction des rayons X (détermination de la distance interfolaire)	99
V.7.3. PP/MMT-benzimidazolium nanocomposites à l'état fondu	103
VI. Revendications :	107
VI. ABRÉGÉ	110
CHAPITRE III Modification of Montmorillonite by Novel Geminal Benzimidazolium Surfactant and its Use for the Preparation of Polymer Organoclay Nanocomposites	111
RESUME	112
I. Abstract	112
II. Introduction	113
III. Experimental Methods	114
III.1. Materials	114
III.2. MMT- Benzimidazolium preparation	115
III.3. Characterization Techniques	115
III.4. Results and Discussion	116
III.4.1. Benzimidazolium Salt Preparation	116
III.4.2. MMT-Benzimidazolium characterization	117
III.5. HDPE/MMT- Benzimidazolium Nanocomposites	119
III.5.1. X-ray diffraction	119

III.5.2. SEM characterization.....	120
III.5.3. UV-Vis spectroscopy	122
III.5.4. Rheological properties.....	124
III.5.5. Thermal Stability	127
III.5.6. Tensile Properties.....	129
IV. Conclusion.....	131
CHAPITRE IV Intercalation of nickel and cobalt thiabendazole complexes into montmorillonite	136
I. Abstract.....	137
II. Introduction	138
III. Materials and methods.....	139
III.1. Preparation of metal exchanged MMT.	139
III.2. Preparation of complexes $[\text{Co}(\text{tbz})_2\text{Cl}_2]$ and $[\text{Ni}(\text{tbz})_2\text{Cl}_2]$:	139
III.3. Preparation of $\text{M}(\text{tbz})_2\text{-MMT}$:.....	139
III.4. Characterization : Analytical methods and equipments	140
III.5. Results and discussion.....	140
III.5.1. IR spectroscopy	140
III.5.2. X-ray diffraction.....	142
III.5.3. Thermal Analysis	144
IV. Conclusion.....	146
Chapitre V Chitosan-Montmorillonite Bio-based Aerogel Hybrid Microspheres.....	151
ABSTRACT.....	152
I. INTRODUCTION	152
II. EXPERIMENTAL.....	154
II.1. Adsorption of methylene blue:.....	154
III. RESULTS AND DISCUSSION.....	155
IV. 4. Conclusions.....	165
CHAPITRE VI Préparation de nouveaux biocomposites polysaccharide-argile modifiée.....	169
Abrégé : 169	
V.1. Exemples :	177
V.1.1. Argile : Montmorillonite	177
V.1.2. Polysaccharide : Chitosane :	178
V.1.3. Surfactant : ThiabendazoleN,N-alkylés :	178
V.2. Protocole expérimental :.....	179
V.2.1. Préparation des argiles modifiées.....	179
V.2.2. Préparation des bio-composites chitosane-argiles modifiées.....	179
V.2.3. Procédure de caractérisation.....	180
a. La diffraction des rayons X (DRX).....	180

b.	Analyse thermogravimétrique.....	180
I.	Exemples:.....	181
VI.1.	Molécules amphiphiles dérivées du thiabendazole.....	181
VI.1.1.	Caractérisation des molécules amphiphiles dérivés du thiabendazole :	181
VI.2.	Montmorillonite modifiée :.....	181
V.2.1.	Le mode opératoire.....	182
VI.2.2.	Caractérisation par infrarouge :.....	182
VI.2.3.	Diffraction des rayons X (détermination de la distance interfolaire) :.....	182
VI.2.4.	L'analyse thermogravimétrique des argiles modifiées :	182
VI.3.	Biocomposites « chitosane-MMT modifiée » :.....	183
II.	Revendications :	183
	Conclusion générale.....	186

Introduction générale

L'élaboration de nanocomposites polymères se révèle comme une activité de recherche multidisciplinaire dont les résultats pourraient élargir le champ d'application des polymères. Ces matériaux, où les dimensions des particules sont dans le domaine du nanomètre, ont en général des performances supérieures à celles des matériaux composites traditionnels; notamment en ce qui concerne leurs propriétés physico-chimiques en raison de la dispersion homogène des particules de taille nanométrique et de la bonne comptabilité entre la matrice et la nanocharge.

Parmi les nanocharges les plus utilisées, on trouve les argiles naturelles, elles forment le principal constituant des sols. Elles sont un des composants principaux de la croûte terrestre. Leurs formations sont dues à l'altération chimique des roches, en présence d'eau, par hydrolyse, accessoirement par oxydation, hydratation et décarbonatation dans le cas des roches calcaires. Elles présentent, alors, deux organisations possibles :

Feuilletée : elles sont alors nommées phyllosilicates (du grec phyllos, feuille) et possèdent une grande plasticité.

Fibreuse: elles se présentent sous forme de briques creuses allongées via un arrangement cristallin leur conférant alors une grande surface spécifique et de grandes qualités absorbantes.

Le caractère hydrophile des phyllosilicates incompatibles avec la plupart des matrices polymères, qui sont hydrophobes, entraîne une difficulté à disperser ces charges dans une matrice polymère organique. Ainsi, afin d'augmenter la miscibilité de ces phyllosilicates avec les matrices organiques, il est nécessaire de les rendre plus organophiles. Plusieurs méthodes sont possibles, mais celle qui est la plus généralement mise en œuvre, utilise l'échange de cations compensateurs par des cations organiques de taille supérieure. C'est celle que nous avons privilégiée dans cette étude en plus de la méthode de complexation. Une étude comparative de ces deux méthodes sera mise en évidence.

Les recherches sur les nanocomposites sont de plus en plus en croissance en raison de leurs propriétés améliorées telles que la résistance thermique, le comportement de barrière aux gaz, la résistance mécanique et la résistance à la flamme par rapport aux polymères normaux (Theng, 1970; Davis et al., 2002; VanderHart et al., 2001). Cependant, afin de profiter pleinement de tous ces avantages, il faut que l'agent tensioactif soit stable à haute température. Il est à noter que si le traitement ou la température de synthèse du polymère dépasse la température maximale à laquelle l'agent tensioactif est stable, alors ce dernier subira une dégradation, avec des effets néfastes sur l'aspect du matériel et de ses propriétés (Davis et al., 2002; VanderHart et al., 2001, 2010); Shah et Paul, 2006; Fornes et al., 2003; Yoon et al., 2003a, 2003b)

Les surfactants les plus utilisés sont des sels d'ammonium quaternaires employés comme intercalants dans la montmorillonite. Ils sont susceptibles de se dégrader à partir de 200 °C, lors de la mise en œuvre des nanocomposites (Xie et al., 2001). Pour quelques polymères c'est acceptable, mais pour des polymères de technologie, tels que le poly(téréphtalate d'éthylène), le polyamide-6, le polyamide-6,6 et le polycarbonate, il est nécessaire que les argiles modifiées soient thermiquement stables, afin de préparer des nanocomposites avec des propriétés supérieures. En raison de ce besoin de stabilité thermique améliorée des argiles modifiées, une série de nouveaux agents tensioactifs a été développée ; les exemples représentatifs de tels composés sont les halogénures d'imidazolium (Gilman et al., 2002) et de phosphonium, (Zhu et al., 2001a, 2001b), et le quinolinium (Chigwada et al., 2006).

Notre objectif principal est la modification de l'argile avec une nouvelle gamme de surfactants qui se caractérisent par une stabilité thermique supérieure aux surfactants classiques et qui présentent diverses espèces hydrophobes et hydrophiles, qui sont nécessaires pour la dispersion de l'argile dans des matrices polymères polaires ou non polaires.

Les dérivés du benzimidazole peuvent être considérés comme des homologues de l'imidazole, pouvant conduire à des surfactants avec des propriétés thermiques semblables, ou supérieures à celles de sels d'imidazolium. En conséquence, l'objectif de cette étude est de préparer de nouveaux surfactants dérivés des sels de benzimidazolium ayant une stabilité thermique supérieure, afin de les employer pour la modification de la montmorillonite (MMT). Les organo-montmorillonites préparées vont être utilisées par la suite comme nanocharges pour renforcer des matrices polymères.

L'utilisation des ressources naturelles en tant que matière première pour l'élaboration de matériaux composites est d'un grand intérêt, de point de vue économique et écologique. Ce sujet suscite un intérêt croissant grâce à la substitution de matières premières pétrochimiques par des bio-matériaux plus disponibles à base des polysaccharides, des matières carbonées, des espèces végétales naturelles et des huiles animales. Une tendance actuelle dans le domaine des matériaux hybrides, implique le développement de matériaux bio-mimétiques ou bio-inspirés basés sur la combinaison des polymères naturels avec des matières inorganiques solides. Ce champ de recherche spécifique est particulièrement intéressant car la combinaison des produits organiques et inorganiques dans le même matériau apporte de nombreuses propriétés remarquables en termes de stabilité, d'accessibilité ainsi qu'une amélioration de la réactivité. Dans ce sens, le chitosane (un amino-polysaccharide) et l'argile (une matrice solide inorganique) constituent des candidats idéaux pour la combinaison d'un antagoniste à l'échelle nanométrique de matériaux organiques et inorganiques.

Après cette introduction générale destinée à présenter le contexte de notre étude; ce travail sera constitué de six chapitres.

Dans le premier chapitre, un état d'art est réalisé sur les intercalants, les argiles et les méthodes de modification organophile, les polymères les plus utilisés dans les nanocomposites, et nous terminerons par quelques applications des nanocomposites à base d'argile.

Le deuxième chapitre est consacré, en premier lieu, à la synthèse de nouveaux surfactants hétérocycliques à base de benzimidazole et leur caractérisation par différentes techniques d'analyse comme la RMN¹H, ¹³C et la spectrométrie de masse. Ces composés organiques seront ensuite utilisés pour la modification organophile de la montmorillonite. Enfin des nanocomposites PP/organo-Montmorillonite ont été mis en œuvre et leurs propriétés physico-chimique ont été étudiées.

L'objectif du troisième chapitre est de mener une étude comparative entre deux méthodes de complexation des cations interfoliaires de la montmorillonite par le thiabendazole. La diffraction des rayons X sur poudre (DRX), combinée avec la spectroscopie infrarouge (IR) et l'analyse thermogravimétrique (TGA), ont été utilisées dans l'analyse de la structure des complexes de montmorillonite intercalée avec du thiabendazole.

Dans le quatrième chapitre, nous proposons la préparation de nouveaux matériaux biocomposites constitués par des polysaccharides et de la montmorillonite préalablement modifiées par intercalation avec des molécules de thiabendazole réputées pour leur activité biologique. Les films de biocomposites obtenus ont été caractérisés par infra-rouge et par diffraction des rayons X.

Dans le cinquième chapitre une série de nanocomposites Polyéthylène/Montmorillonite-Benzimidazolium a été préparée. La microstructure et la morphologie de ces nanocomposites ont été étudiées par diffraction des rayons X (XRD) et microscopie électronique à balayage (SEM). L'état de dispersion de l'argile organique dans les HDPE a été contrôlée par spectroscopie UV-Vis et par la rhéologie à l'état fondu.

Le dernier chapitre est consacré à l'élaboration de nouveaux matériaux hybride organique-inorganique « Chitosane-montmorillonite ». Ces matériaux poreux naturels et biocompatibles ont été préparés par gélification d'une solution de chitosane-argile qui fournit des microsphères hydrocolloïdes. Un aérogel solide macroporeux interconnecté a été obtenu par séchage par CO₂ supercritique des alcogels mouillés. Une étude des propriétés adsorbantes de ces matériaux a été réalisée.

Références :

Chigwada G., W D., Wilkie C.A., (2006) Polym. Degrad. Stab., 91, 848.

Davis CH., Mathis L.J., Gilman JW, Schiraldi DA, Shields JR, Trulove P., (2002) J. Polym. Sci. Part B : Polym Phys., 40 : 2661.

Fornes T.D., Yoon, Paul D.R., (2003) Polym., 44, 7545.

Gilman J.W., Awad W.H., Davis R.D., Harris R.H., Davis C., (2002) Chem. Mater., 14, 3776.

Shah R.K., Paul D.R., (2006) Polym., 47, 4084.

Theng BKG. (1970) Clay and clay Miner., 18, 357.

VanderHart D.L., Asano A., Gilman J.W., (2001) Macromolécules, 34, 3919.

VanderHart D.L., Asano A., Gilman J.W., (2010) Chem. Mater., 13, 3796.

Xie W., Gao Z., casserole W., Hunter D., Singh A., Vaia R., (2001) Chem. Mater., 13, 2979.

Yoon P.J., Hunter D.L., Paul D.R., (2003a) Polym., 44, 5323.

Yoon P.J., Hunter D.L., Paul D.R., (2003b) Polym., 44, 5341.

Zhu J., Uhl F.M., Morgan A.B., Wilkie C.A., (2001a) Chem. Mater., 13, 4649.

Zhu J., Morgan , Lamelas F.J., Wilkie C.A., (2001b) Chem. Mater., 13, 3774.

Zhang J., Jiang D.D., Wilkie C.A., (2005) Thermochim Acta., 430, 107.

CHAPITRE I

Etat des connaissances

I. Introduction :

Le but de ce chapitre est de donner un aperçu général sur les nanocomposites à base d'argile et d'explorer les principaux facteurs influençant sur la préparation et les propriétés des nanocomposites polymères / argile.

Les polymères sont des matériaux polyvalents largement utilisés, présentant plusieurs avantages, tels que la facilité de production, la légèreté et la flexibilité du produit chimique ainsi que la conception physique. Cependant, dans de nombreux cas, il est nécessaire de modifier les polymères, afin de satisfaire à certains critères de performance. Une approche commune pour la modification de polymères, implique le mélange du polymère avec des charges solides (par exemple, des fibres, plaquettes ou de particules), produisant ainsi des systèmes composites (Maiti et Singh, 1986, Angles et Dufresne, 2000, Salaniwal et al, 2002, Ragista et al, 2005, Chen, 2004, Jordan et al, 2005).

Un nanocomposite comprend une charge ayant des dimensions de l'ordre du nanomètre (nanocharge). La petite taille des particules produisant une grande surface spécifique.

La grande surface interfaciale de la nanocharge pourrait produire à la fois des coûts et avantages de performance pour un large éventail d'applications dans les secteurs de l'aérospatiale, de l'emballage alimentaire, du biomédical, de l'automobile et autres. Les améliorations des propriétés potentielles pourraient avoir une incidence mécanique, thermique, barrière, et le comportement d'inflammabilité, entre autres propriétés (Utracki, 2004). Ces avantages ne présentent pas seulement un intérêt scientifique et académique, mais également un intérêt industriel et économique.

II. Nanocomposites à base d'argile :

L'intérêt croissant de la recherche pour les nanocomposites, rend ce domaine dynamique et en perpétuelle évolution. Cette branche très active de la R&D, commence à déboucher sur de premières applications industrielles et commerciales, mais qui restent encore limitées à quelques types de matériaux.

Depuis la mise en évidence (Toyota, 1986) (A. Okada et al., 1995; Masaya, 2004) d'une amélioration du comportement thermique et du renforcement mécanique du polyamide-6 grâce à la présence de ces nanostructures, on peut, en effet, trouver une littérature abondante sur les nanocomposites polymères renforcés par des argiles.

II.1. Définition

Un matériau composite est constitué de plusieurs composants élémentaires, dont l'association confère un ensemble de propriétés qu'aucun des composants, pris séparément, ne possède. Le but que l'on recherche, le plus souvent, en substituant un matériau composite à un matériau traditionnel, est

l'amélioration des propriétés physico-chimiques tel que : les propriétés mécaniques, thermiques, barrières, la résistance au feu, la résistance aux produits chimiques, l'inflammabilité et la biodégradabilité. L'additif ajouté à la matrice est appelé renfort ou charge.

Les nanocomposites constituent une classe de matériaux à part entière: bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

Le grand défi de ces nanocomposites est de disperser de manière homogène l'argile au sein de la matrice polymère. Dans la littérature différentes techniques de mise en œuvre de nanocomposites ont été citées.

II.2. Méthodes de préparation des nanocomposites à base d'argile:

Plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées avec succès pour obtenir un nanocomposite intercalé ou exfolié. Deux voies principales peuvent être mises en évidence : la voie thermique et la voie radiative.

II.2.1. Par voie thermique

Plusieurs voies de mise en œuvre sont possibles pour réaliser des nanocomposites à charges lamellaires par voie thermique. Dans la littérature, on trouve principalement deux modes de synthèse des nanocomposites. Il s'agit de : la polymérisation in-situ et la polymérisation par mélange directe de la matrice polymère et des nanocharges.

a. La polymérisation in-situ:

La polymérisation in-situ a été la première méthode utilisée pour synthétiser des nanocomposites polymère-argile à base de polyamide 6 (Okada et al. 1990). Elle consiste à mélanger des molécules de monomères et *des feuillets d'argile (Figure 1)*. Après avoir laissé gonfler l'argile organophile dans une solution du monomère (étape souvent longue qui dépend de la polarité des molécules de monomère, du traitement de surface de l'argile organophile et de la température), un amorceur est ajouté pour amorcer la polymérisation, en général par voie thermique.

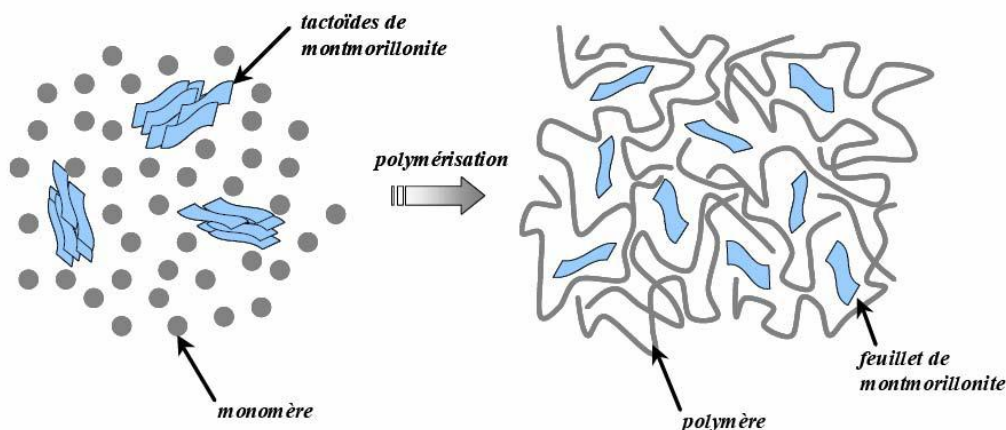


Figure 1 : polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire

La difficulté est de maîtriser la polymérisation dans l'espace interfoliaire. La force motrice de la polymérisation in-situ dépend de la polarité des molécules de monomère. L'importante énergie de surface des argiles permet de fixer les molécules polaires de monomère, assurant, ainsi, le gonflement de l'argile. Au début de la polymérisation, la polarité globale des molécules intercalées diminue et déplace l'équilibre thermodynamique, les molécules plus polaires sont attirées entre les feuillets d'argile. Cela permet de disperser l'argile et d'obtenir l'exfoliation.

Les résultats du travail effectué sur le polyamide 6 (PA 6) par les laboratoires de Toyota (Fukushima et al., 1988; Usuki et al., 1993) ont montré que la position du pic 001 est extrêmement sensible à la longueur de la chaîne alkyle du cation alkylammonium utilisé. Un nombre de carbones de la chaîne alkyle supérieur à 12, assure une bonne polymérisation de l' ϵ -caprolactame. La caractérisation de la morphologie, par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission, montre que l'exfoliation a lieu jusqu'à un taux de charge de 15 % en masse.

La méthode précédente a été transposée avec succès au cas du polyamide 12 (Reichert et al., 1998), mais également au cas de la poly(caprolactone) (PCL) (Messersmith et Giannelis, 1993, 1995). La polymérisation, in situ, est également utilisée avec succès dans le cas du polytriazole (Ye et al., 2010), du phénylméthylsilicone (Yuan et al., 2010) et aussi pour des polymères amorphes, comme le polystyrène (Akelah et al., 1996; Doh et Cho, 1998; Weimer et al., 1999).

Simons et al. ont utilisé la méthode de polymérisation in situ pour préparer une série de nanocomposites polystyrène organo-montmorillonite, le développement d'expansion de la distance inter-gallérie, a été suivie par diffusion des rayons X à petits angles (SAXS). (figure 2)

Les résultats indiquent que l'expansion intercalaire varie en fonction de la modification d'argile et de la compatibilité chimique des modificateurs d'argile avec le monomère de styrène. L'influence des argiles différemment modifiées sur la polymérisation radicalaire a également été étudiée, en particulier l'effet sur la conversion du styrène et de l'évolution du poids moléculaire du polymère. Ces études fournissent une orientation importante pour la conception de modificateurs d'argile et le développement de nanocomposites argile-polymère.

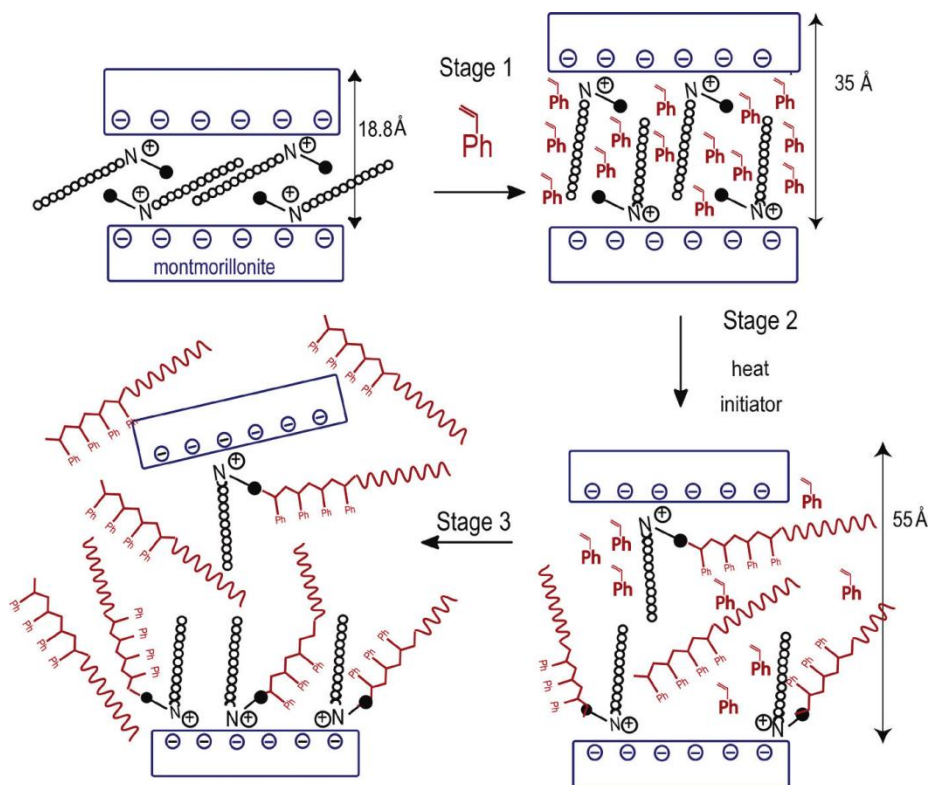


Figure 2 : Mécanisme d'expansion d'espace interfoliaire pour les structures exfoliées

b. Voie directe :

Cette méthode est la plus simple pour obtenir un polymère nanocomposite, elle consiste à mélanger la matrice polymère avec les phyllosilicates sans aucun changement dans le procédé existant, Il en existe deux variantes, en solution et à l'état fondu.

En solution :

Le principe de cette méthode est schématisé sur **la figure 3**, elle consiste à solubiliser d'une part le polymère dans un solvant approprié, et de disperser l'argile dans le même solvant d'autre part. Ensuite, on mélange le tout pour obtenir le nanocomposite. Cette méthode d'élaboration est utilisée pour les films. L'intérêt d'une telle méthode est de disperser l'argile dans un solvant adapté, ce qui, grâce à son pouvoir de gonflement, facilite la dispersion des feuillets.

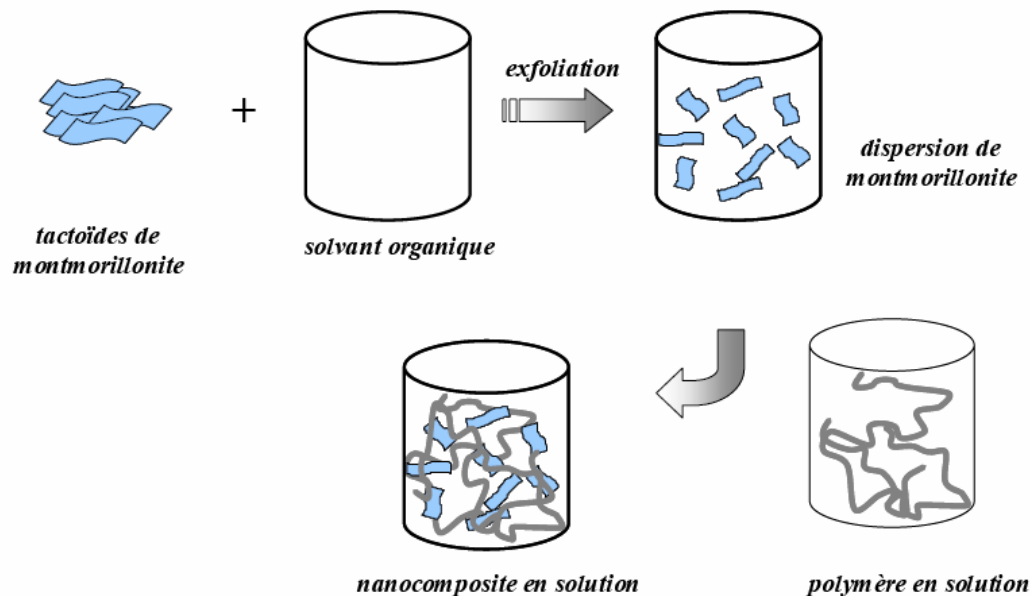


Figure 3 : Préparation de nanocomposites par voie directe en solution

Le grand avantage de cette méthode est qu'elle permet de synthétiser des nanocomposites intercalés à base de polymères faiblement ou non polaires.

Cette méthode a été très largement utilisée dans le cas des polymères hydrosolubles comme le poly(alcool vinylique) (Greenland, 1963; Ogata et al., 1997), le poly(oxyde d'éthylène) (Zhao et al., 1989; Ruiz-Hitzky et al., 1995; Billingham et al., 1997), la poly(vinylpyrrolidone) (Levy et Franciz, 1975) et l'acide polyacrylique (Billingham et al., 1997).

Malheureusement, cette technique est inappropriée en milieu industriel, car l'emploi de grandes quantités de solvant est source de nombreux problèmes.

i. A l'état fondu :

Cette méthode s'apparente à la voie directe en solution mais le milieu cette fois a une viscosité élevée. C'est pourquoi, pour gérer les interactions polymère – nanocharges, il est souvent nécessaire de faire intervenir un agent compatibilisant, qui peut être un copolymère à blocs, un polymère fonctionnel ou un polymère greffé.

La **figure 4** schématise la voie dite « fondu » pour l'élaboration de nanocomposite lamellaire avec pour agent comptabilisant un polymère greffé.

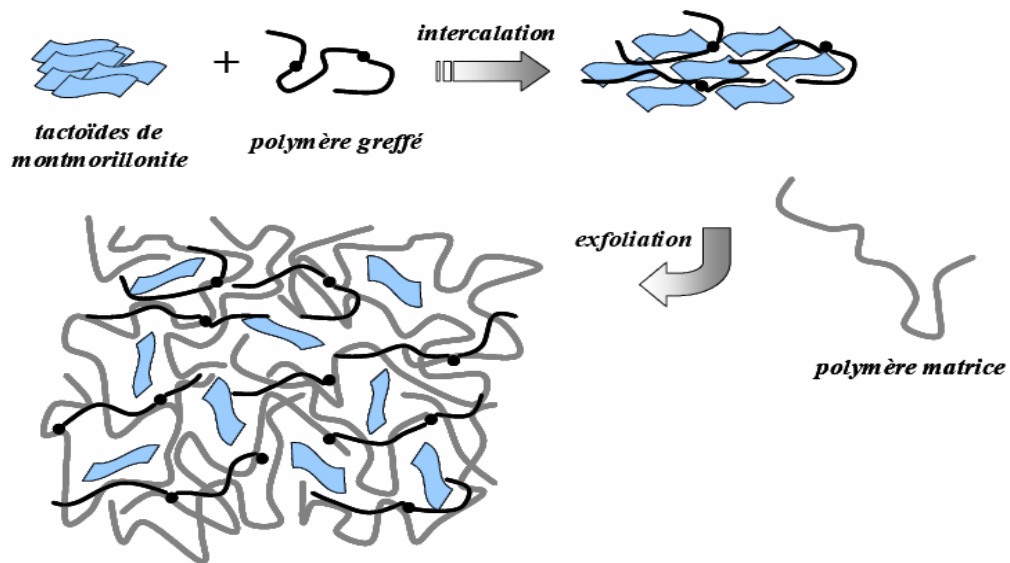


Figure 4 : Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse

Le processus d'intercalation par la fusion a été expérimenté pour la première fois en 1993 par Vaia et al. (Vaia et al., 1993). Il s'agit de mélanger un thermoplastique fondu avec une argile organophile afin d'optimiser les interactions polymère-argile. Ensuite le polymère est ajouté et le mélange est recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse de la matrice polymère, aboutissant à la formation d'un nanocomposite (Kawasumi et al., 1997; Hasegawa et Usuki, 1999).

Afin de disperser les charges, un cisaillement doit être appliqué dans le fondu grâce à des mélangeurs ou des disperseurs. En général des agitateurs à haute vitesse sont utilisés. Mais pour certaines applications des extrudeuses, des broyeurs à billes ou des calandres peuvent être nécessaires en raison de la très haute viscosité des mélanges.

L'identification du rôle de la température de mélange et de la masse moléculaire de la matrice a été proposée dans le cas du polystyrène par Vaia et al. (Vaia et al., 1995), grâce à une étude de cinétique d'intercalation par suivi de l'évolution de l'intensité des pics de diffraction de l'argile. Une élévation de température tout comme une diminution de la masse moléculaire augmentent la cinétique de l'intercalation.

L'intercalation par mélange à l'état fondu est maintenant appliquée à de nombreuses matrices polymères. On peut citer, par exemple, le polypropylène (PP) en utilisant soit un PP greffé par de l'anhydride maléique (PP-MA) ou des groupes hydroxyles (PP-OH) (Kato et al., 1997), soit un copolymère PP/PP-MA (Svoboda et al., 2002). L'intercalation par mélange à l'état fondu a été obtenue avec succès avec d'autres types de matrices

telles que le polyamide 6 (Uribe-Arocha et al., 2003), le polyamide 11 (Liu et al., 2003), les copolymères comme le poly(styrène- β -butadiène) (SBS) (Laus et al., 1997) ou encore les élastomères (Burnside et Giannelis, 1995).

II.2.2 Par voie radiative :

D'autres types de mise en œuvre des nanocomposites, ont été utilisés basés sur l'irradiation à différents longueur d'onde. L'irradiation γ est l'une des méthodes utilisées dans la synthèse de nanomatériaux surtout dans la préparation des métaux nanocristallins, des oxydes du métal et de composites polymère – métal (Zhu et al., 1997; Yin et al., 1998). Par exemple Qiao et al. (Qiao et al., 2000) ont préparé par la méthode d'irradiation γ un nanocomposite sulfure de cadmium/polyacrylonitrile.

Cette technique reste cependant limitée pour des applications commerciales en raison de la dangerosité du rayonnement γ qui a une très forte capacité de pénétration (modification de l'ADN,...).

La réticulation sous faisceau d'électrons est une technique qui s'applique à la synthèse de nanocomposites à base des monomères et des oligomères acryliques ou vinyliques chargés (Salleh et al., 2002; Gläsel et al., 2003). Gläsel et al. ont utilisé cette méthode pour synthétiser des nanocomposites à base d'acrylates et de silanes fonctionnalisés acrylates ou vinyliques, chargés avec de la silice ou de l'alumine.

Cette technique de synthèse de nanocomposites (Salleh et al., 2002; Gläsel et al., 2003; Xu et al., 2000; Bateman et al., 2007; Zahouily et al., 2001; Xu et al., 1993; Huimin et al., 2002; Uhl et al., 2003; Chattopadhyay et al., 2007), est de plus en plus employée surtout dans le secteur industriel. La formation rapide des réseaux polymères, à partir des monomères liquides, en absence de solvants, a permis de nombreuses applications industrielles, comme par exemple, dans le domaine des revêtements, les applications médicales,...

En 1993, Xu a montré que l'addition de particules de silice entraîne une diminution de la vitesse de polymérisation; ce qui l'a conduit à augmenter les temps d'exposition UV (Xu et al., 1993).

Par ailleurs, Decker et al. 1993 ont montré que l'addition de silice colloïdale fonctionnalisée par des fonctions acrylates dans une résine photopolymérisable, permet d'améliorer la résistance à l'abrasion et à la rayure du polymère réticulé. Ensuite, d'autres travaux ont été réalisés par Zahouily et al. 2001 démontrant la faisabilité de la synthèse de nanocomposites acryliques chargés avec de la bentonite ou de la montmorillonite organophile.

Huimin a synthétisé des nanocomposites argile/polymère par photopolymérisation de résines méthyl méthacrylate et m-crésol (Huimin et al., 2002). Une intercalation des polymères entre les feuillets de montmorillonite a été obtenue. L'obtention d'un produit fortement coloré conduit à une réticulation lente et

inhomogène du fait de la présence d'un filtre interne. Par ailleurs, ces nanocomposites ont des propriétés mécaniques assez améliorées et leurs applications sont envisageables dans le domaine de l'impression selon l'auteur.

Uhl et al. 2003 ont synthétisé des nanocomposites polyester uréthane acrylate/ montmorillonite organophile par photopolymérisation.

Uhl et al. 2006 décrivent la synthèse des nanocomposites époxy acrylate/ montmorillonite. Ils ont remarqué que la présence d'argile hydrophile ou organophile a un effet négatif sur la cinétique de la photopolymérisation.

Keller et al. (Keller et al., 2004), Decker et al. (Decker et al., 2005), ont synthétisé des nanocomposites à base d'acrylates multifonctionnels et à base d'époxydes par voie photochimique radicalaire et cationique respectivement, en présence d'argile (Bentonite, Montmorillonite, Beidellite, nanomer I-30E).

Enfin, une étude récente (Bateman et al., 2007) se base sur la fabrication des nanocomposites sous rayonnement UV. La résine photopolymérisable est une matrice uréthane acrylate diluée à 30% (w/w) dans l'isobornyl acrylate (apolaire). La charge utilisée est une argile traitée avec un sel d'ammonium par échange cationique ou greffée avec un silane.

II.3. Structure des nanocomposites :

Les feuillets d'argile (ou nano-couches) dans les mélanges de polymère/argile apparaissent dans une ou plusieurs des trois structures suivantes: exfoliée, intercalée ou non miscible. La structure exfoliée est caractérisée par la dispersion homogène des plaquettes dans la matrice polymère, et par un délaminage complet des agglomérats. Alexandre et Dubois considèrent que la distance minimale entre les feuillets d'argile doit être au moins 8 nm (Alexandre et Dubois, 2000).

Une amélioration importante des propriétés physico-chimiques, est atteinte lorsque les agglomérats sont totalement exfoliés. On parle d'une structure intercalée, lorsque les chaînes de polymère pénètrent dans les espaces interfoliaires. Dans un tel cas, l'amélioration des propriétés physico-chimiques est modérée. Dans le cas d'une structure non miscible, de gros agrégats persistent dans le mélange, avec seulement de petits degrés d'intercalation ou d'exfoliation. Les grands agglomérats de nanocharges observés dans cette structure sont de taille comparable aux particules trouvées dans les microcomposites conventionnelles ou composites. Dans un tel cas, les propriétés du matériau ne sont que légèrement améliorées ou, éventuellement, diminuées (Sepehr et al., 2005).

La figure 5 montre une représentation schématique des structures possibles des nanocomposites.

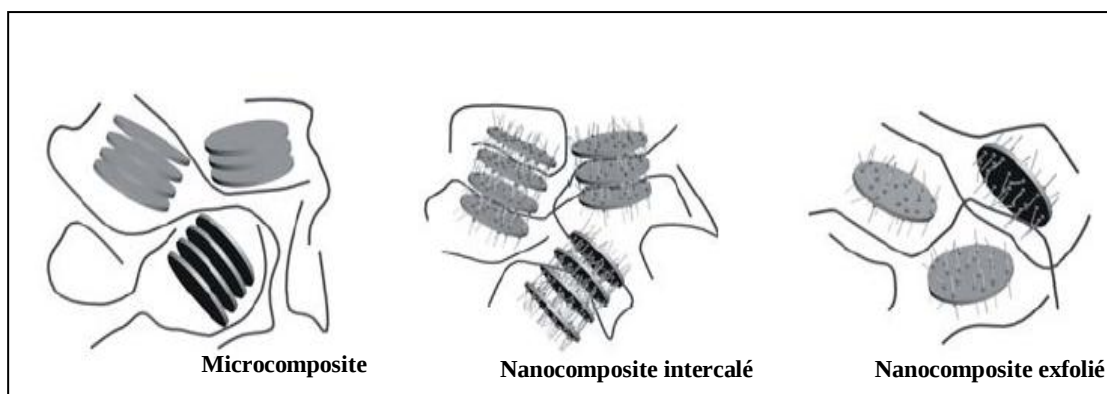


Figure 5 : Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile.

Deux techniques complémentaires sont utilisées pour caractériser les nanocomposites polymère/argile : la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET).

Selon la théorie de diffraction des rayons X et en utilisant la loi de Bragg la distance entre deux feuillets d'argile successives peut être déterminé :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Loi de Bragg})$$

Où λ correspond à la longueur d'onde du rayonnement X (généralement 0,15418 nm), d est l'espacement entre les plans réticulaires de diffraction, et θ c'est l'angle de diffraction mesuré. En pratique, la valeur de n peut être réglée à 1,0 pour la réflexion primaire.

Pour les nanocomposites à base d'argile, la distance interfoliaire entre les plaquettes est déterminée en utilisant la relation ci-dessus, et en tenant compte uniquement de la distance dans la direction de l'axe z (d_{001}). Une augmentation de la distance interfoliaire, conduit à un déplacement du pic de diffraction vers les bas angles. Les structures expansées ne montrent pas de pics de diffraction, soit en raison de l'écart important entre les couches (plus de 8 nm), soit parce que le nanocomposite ne présente pas d'ordre.

II.4. Types de polymères les plus utilisés pour les nanocomposites

Les matrices polymères utilisées dans la préparation des nanocomposites à base d'argile, peuvent être classiquement classées comme ci-dessous (Ray et Okamoto, 2003) : Polymères vinyliques : il s'agit notamment des polymères d'addition vinylique dérivés de monomères comme le méthyl méthacrylate, les copolymères méthyl méthacrylate, d'autres acrylates, l'acide acrylique, l'acrylonitrile, le styrène, la 4-vinylpyridine, l'acrylamide, le poly (N-isopropyl)acrylamide et le poly(tétrafluoro éthylène).

Les structures correspondantes de ces polymères sont indiquées dans la figure 6.

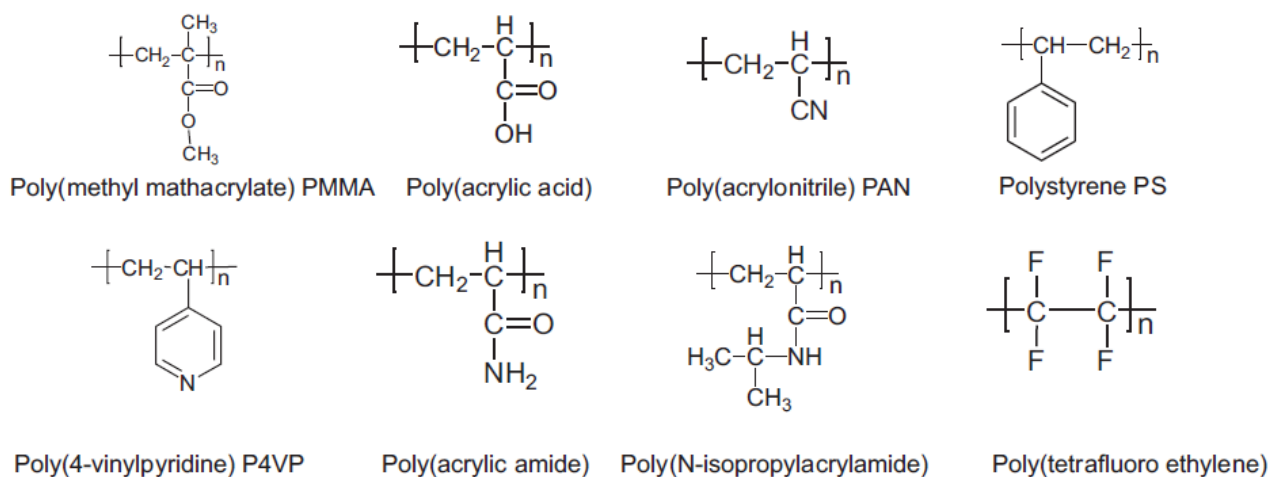


Figure 6 : Structures des polymères vinyliques

II.4.1. Polymères de condensation :

plusieurs polymères de condensation technologiquement importants ont été utilisés dans la préparation des nanocomposites à base d'argile. Il s'agit notamment du nylon 6 (N6); plusieurs autres polyamides, poly(ϵ -caprolactone) (PCL), le poly(téréphtalate d'éthylène), poly(triméthylène téréphtalate), le poly(téréphtalate de butylène), le polycarbonate (PC), le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), les copolymères oxyde d'éthylène, le poly(éthylène imine), le poly(diméthyl siloxane), époxy résines polymères (EPR), les résines phénoliques, polyimides, les poly(acide amique), le polysulfone, polyétherimide, les polyuréthanes (PU), l'urée de polyuréthane, et le fluoroétherimide).

les structures de certains polymères sont montrées sur **la figure 7**.

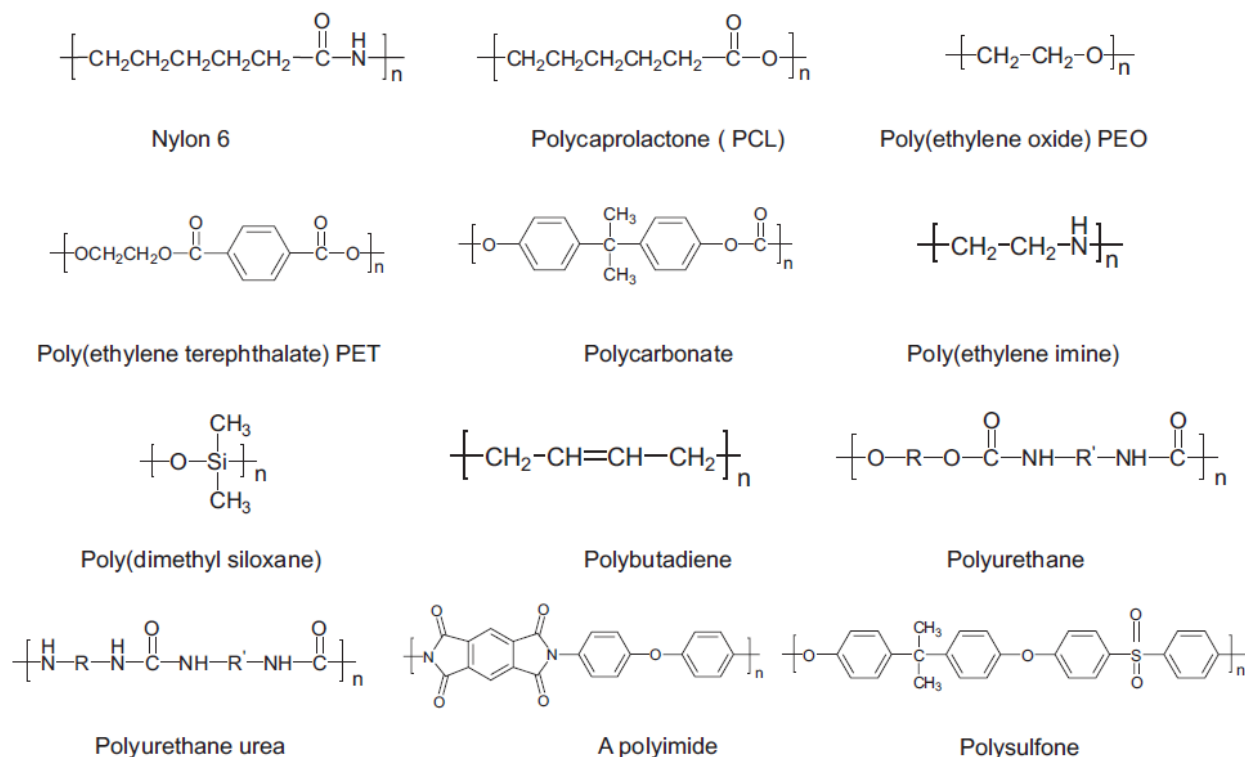


Figure 7 : Structures des polymères de condensation

II.4.2. Polyoléfines:

Les polyoléfines telles que le polypropylène (PP), polyéthylène (PE), les oligomères polyéthylène, les copolymères tels que le poly(éthylène-co-acétate de vinyle) (EVA), éthylène-propylène-diène méthylène (EPDM), le poly (1 - butène), le polybutadiène et les copolymères butadiène, ont été utilisées.

II.4.3. Les polymères spéciaux :

En plus des polymères conventionnels mentionnés ci-dessus, plusieurs développements intéressants survenus dans la préparation de nanocomposites à base des phyllosilicates avec des polymères de spécialité, notamment les polymères de N-hétérocycliques comme le polypyrrole (ppa), le poly (N vinylcarbazole) (PNVC), et polyaromatiques tels que la polyaniline (PANI), le poly (p-phénylène vinylène) et les polymères associés. Les structures correspondantes de certains polymères sont présentées dans **la figure 8**. PPY et PANI sont connus pour leur conductivité électrique, et PNVC est bien connu pour sa grande stabilité thermique et ses propriétés caractéristiques optoélectroniques. Des recherches ont également été réalisées sur les polymères cristallins liquides (LCP) à base de nanocomposites, polymères hyper-ramifiés, et les esters de cyanate.

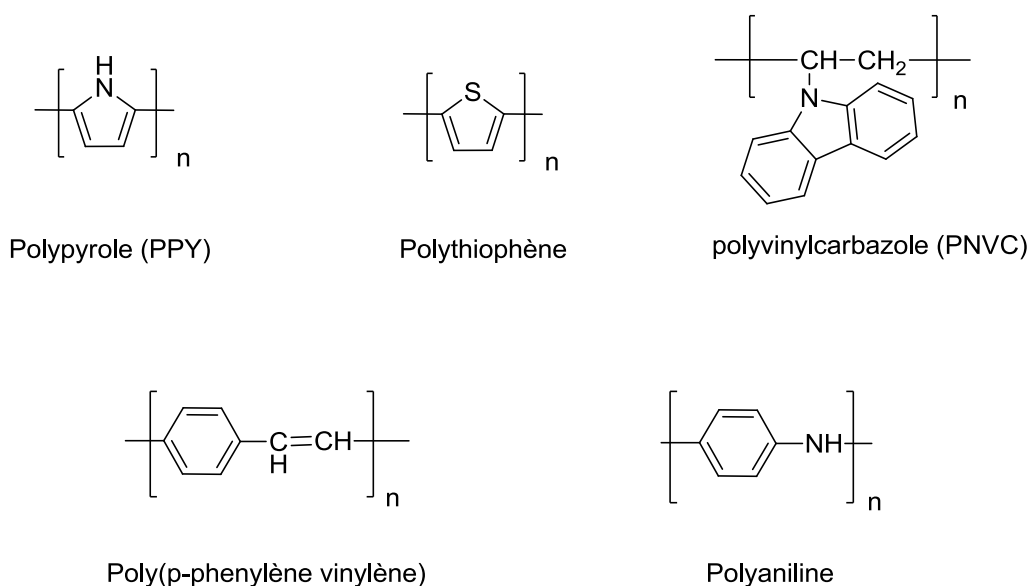


Figure 8 : Structures de quelques polymères spéciaux

II.4.3. Les polymères biodégradables :

Le chitosane, l'alginate, le cellulose, le Polylactide (PLA), le poly(butylène succinate) (PBS), PCL, le polyester insaturé, le polyhydroxy butyrate et le polyester aliphatique, conduisent à des nanocomposites polymère/argile biodégradables ou dits matériaux polymériques verts n'impliquant pas l'utilisation de substances toxiques ou nocives dans leur fabrication, et qui pourrait conduire à une dégradation par un processus de compostage naturel.

a. Présentation du chitosane :

Le chitosane, est un copolymère linéaire flexible de 2-acétamido-2-déoxy-β-D glucopyranose et 2-amino-2-déoxy-β-D-glucopyranose liés en β (1-4), a été choisi pour ses propriétés de biocompatibilité et biodégradabilité. Le chitosane est obtenu par N désacétylation d'un des polymères naturels les plus abondants (deuxième après la cellulose), la chitine, polysaccharide naturel extrait pour la première fois en **1811** par Braconnot à partir des carapaces de crustacés tels que les crabes, les homards et les crevettes (Muzzarelli 1977). Ce biopolymère présente trois allomorphes (α, β, γ) pour une structure chimique spécifique, et elle est distribuée commercialement sous sa forme déacétylée : le chitosane (figure 9).

Le degré d'acétylation (DA) représente une caractéristique essentielle de la chitine et du chitosane. Il représente la fraction d'unités N-acétyl-D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités. Selon la valeur du degré d'acétylation du composé, on parlera soit de la chitine (DA>50%), soit du chitosane (DA<50%).

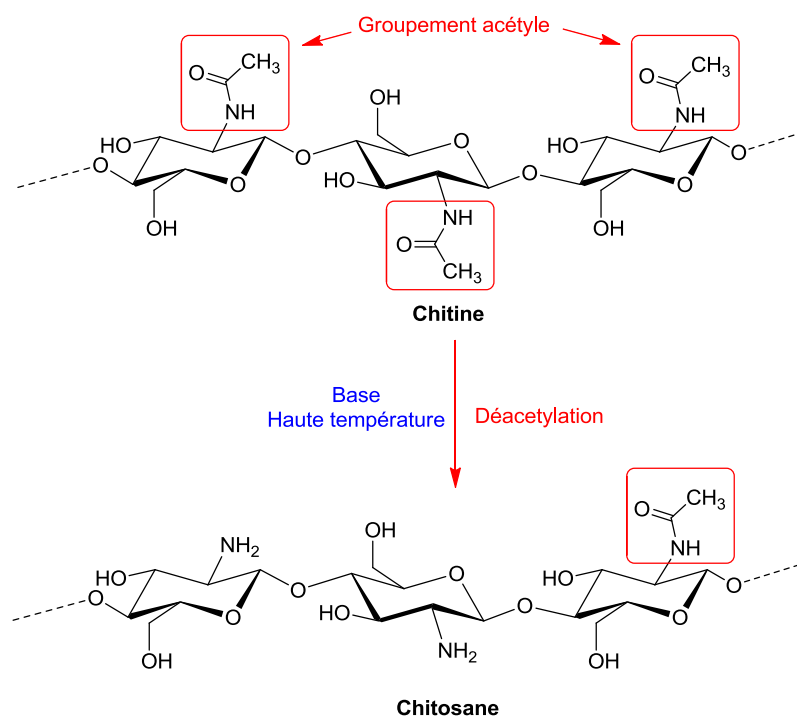


Figure 9 : Synthèse du Chitosane à partir de la chitine

La présence de groupements fonctionnels hydroxyles (OH) et amines (NH₂) facilement substituables permet de modifier les propriétés de la molécule et donc son comportement en solution. (Desbrières **1996**)

b. Le chitosane en solution :

Les propriétés du chitosane sont dépendantes principalement de la masse molaire (qui est souvent très élevée comme pour tous les polysaccharides) et du degré d'acétylation (DA). Le DA varie considérablement selon le procédé de fabrication et sa valeur influence fortement la solubilité du chitosane.

En effet, le chitosane se dissout uniquement en milieu acide par protonation des groupes amine présents sur la macromolécule. L'équilibre suivant décrit l'état d'ionisation du polyélectrolyte en solution :



Le pKa du chitosane est approximativement 6,3. Ainsi, lorsque le DA est trop élevé c'est-à dire lorsque les groupements amines sont en petite quantité, le chitosane est peu soluble. En général, on utilise du chitosane avec un DA inférieur à 70 % pour avoir une grande partie soluble.

De même, la conformation des chaînes du polymère en solution et donc la viscosité de ces solutions dépendent du pH et du DA. En effet, ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. Lorsque celle-ci est élevée, les chaînes de polymères sont très étendues et la viscosité est importante. En revanche, lorsque le polymère est peu chargé, les chaînes sont sous forme de pelotes statistiques caractérisées par une faible viscosité. Un certain nombre d'auteurs ont étudié l'effet du pH et du DA sur la viscosité du chitosane en solution ((Anthonsen 1993), (Pa 2001), (Rinaudo 1999)).

D'après Pa et al, les chaînes de chitosane, dont le DA vaut 15%, sont flexibles pour des pH supérieurs à 3.

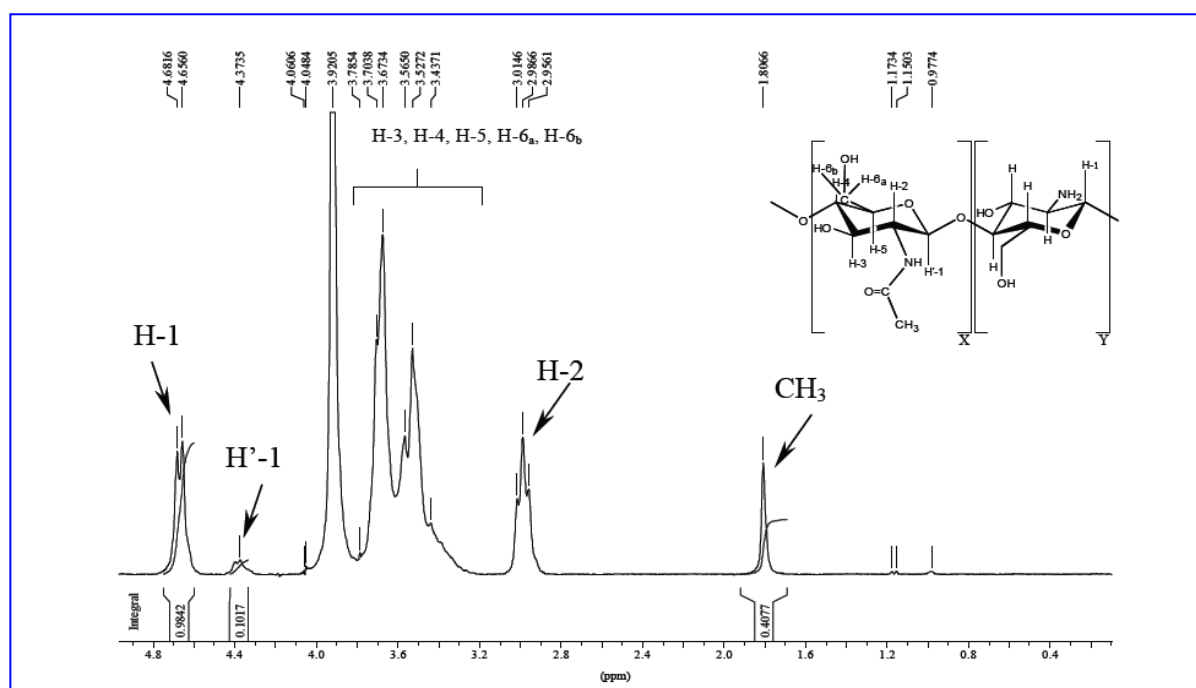


Figure 10 : Spectre RMN ^1H du chitosane

c. Propriétés et applications du chitosane :

Les applications du chitosane sont variées et les nouvelles études, pour en développer, ne cessent de se multiplier à cause de ses propriétés physico-chimiques et biologiques [Muzzarelli (1988)]. Il est, entre autres, non fermentable, biocompatible, biodégradable et non toxique. De plus, son coût de fabrication est peu élevé.

A titre d'exemple, quelques propriétés utilisées dans les différents champs d'application du chitosane sont données dans le **Tableau 1**. Une description plus complète des applications du chitosane pourra être trouvée dans (Kumar 2000).

Champ d'application	Application	Propriétés
Pharmacie	Encapsulation des médicaments	Matériel absorbable avec possibilité de contrôle de libération de principes actifs (enzyme, médicament)
Clinique	Membrane de dialyse, pansement	Rétention d'eau, d'ions, stimulation de la régénération des tissus
Cosmétique	Crème, shampooing, démêlant	Rétention de l'humidité, antiélectrostatique, Surfactant
Industrie agro-alimentaire	Restructuration des purées de fruits, de légumes ou de viande	Formation de film, épaississant
Traitement des eaux	Agent flocculant de Cations	Polyélectrolytes ; chélation de métaux

Tableau 1 : Propriétés du chitosane et domaines d'applications

Il est donc d'un grand intérêt en pharmacie, dans l'industrie agro-alimentaire, pour les cosmétiques à cause de ses propriétés viscoélastiques qui peuvent varier de manière très significative même pour de petites quantités de polymère. Il peut donc être utilisé comme modificateur de texture, stabilisant...

Dans de nombreuses applications, le chitosane est utilisé sous forme d'hydrogels et plus précisément d'hydrogels chargés, le chitosane étant un polyélectrolyte en milieu acide. Les gels de chitosane se sont avérés très intéressants pour immobiliser des médicaments [Chandy (1998)] ou des enzymes [Airoldi (2000)] et permet une libération contrôlée de ces molécules selon le pH du milieu environnant.

Récemment, Ramanathan et al. [Ramanathan (2001)] ont montré que le chitosane est aussi intéressant pour produire des matrices à libération contrôlée sous l'effet d'un champ électrique. Elles pourraient être utilisées pour des libérations transdermales de médicaments.

d. Généralités sur les gels :

Les gels sont des réseaux tridimensionnels constitués par une faible quantité (0,1 à 10 %) d'une substance, dans lesquels l'eau ou un autre solvant est retenue. Ils peuvent ainsi être obtenus à l'aide de tensioactifs, d'émulsions, de suspensions ou de polymères. Les gels dont il est question dans cette étude sont des hydrogels produits par réticulation à partir de chaînes de chitosane.

e. Hybrides chitosan/silice :

Les matériaux siliciques poreux ont été synthétisés pour la première fois par Pedroni et al. via une hydrolyse hydrothermique (140°C pendant 48h) de silicate de sodium, en utilisant le chitosan comme support (Pedroni et

al., 2000). Leurs travaux ont mené à la synthèse de fibres macroscopiques formées par un réseau silicique en éponge (spongelike) avec des pores de 0,57 μm . Cette structure semble être due à l'agrégation des hélices hydratées de chitosane en paquets de fibres parallèles avec différentes tailles et la gélification du système. Cette agrégation pourrait être induite par l'addition du silicate.

S. Mann et al. ont largement étudié les phénomènes de biominéralisation et du biomimétisme en général. Parmi leurs nombreuses communications, l'étude effectuée en 2000 (Ogasawara et al., 2000) décrit une stratégie biomimétique pour la production de matériaux composites siliciques présentant des chambres ordonnées macroporeuses. Pour cela, ils ont utilisé une matrice organique isolée à partir d'os de seiche *Sepia officinalis*. L'os de seiche est une structure (coquille) interne très organisée constituée de carbonate de calcium associée avec de la chitine. Cette coquille a une architecture spongieuse (porosité de 93% vol ; densité de 0,19) arrangée en feuillets parallèles (Figure 11).

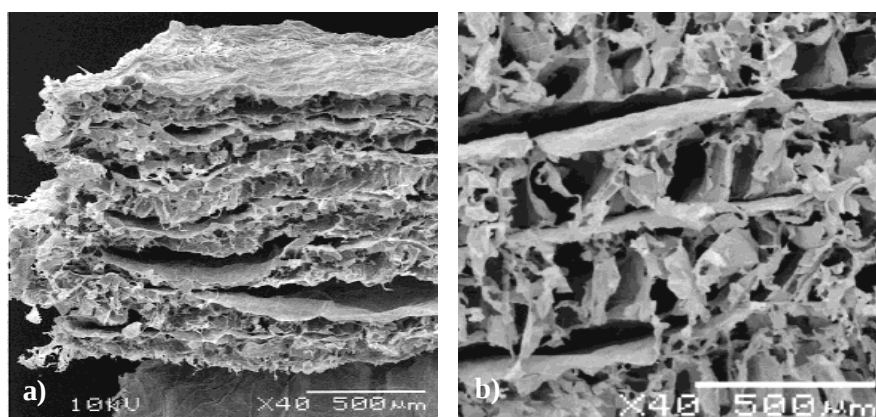


Figure 11 : a) Structure spongieuse en feuillets parallèles de l'os de seiche ; b) Structure macroporeuse de la réplique silicique. (Ogasawara et al., 2000)

Ils ont montré que la chitine de l'os de seiche peut être utilisée comme support hautement organisé avec une porosité macroscopique pour préparer une réplique analogue en silice-polysaccharide structurée en forme de boîtes en trois dimensions interconnectées (Figure 34b). Leurs résultats indiquent que le contenu inorganique et la réplique composite peuvent être contrôlés en utilisant des solutions alcalines éthanoliques avec diverses concentrations de silicate. La spécificité du support organique dépend aussi du degré d'acétylation de la chitine.

Un nouveau type de matériaux hybrides silice sol-gel/organique a été développé pour la fabrication de biocapteurs ampérométriques. Ces matériaux sont conçus à partir de chitosane et utilisés sous forme de film pour immobiliser des enzymes (Airolti et al., 2000; Wang et al., 2003; Miao et al., 2001). La synthèse de l'hybride se distingue des autres méthodes couramment employées, par l'utilisation d'un agent de réticulation jouant le rôle de pont entre le chitosane et l'agent de sililation (Figure 12).

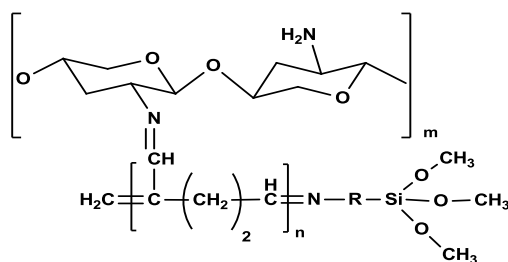


Figure 12: Représentation schématique du greffage d'organosilane sur le chitosane (Claudio Airoidi et al., 2000)

L'organosilane est de la forme $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_R\text{NH}_2$ avec R pouvant varier $-(\text{CH}_2)_3-$; $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-$; $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-$.

Hunt et son groupe de recherche ont développé un hybride chitosane/silice en utilisant une solution acide de chitosane pour catalyser l'hydrolyse et la condensation des tétraéthylorthosilicates (Ayers et al., 2001). Dans notre travail on a suivi le même procédé pour l'obtention de l'hybride sec. En effet ils procèdent eux aussi à un séchage en milieu CO_2 super-critique pour obtenir des aérogels à haute surface spécifique.

Dans le cadre de la mise au point de nouveaux systèmes catalytiques énantiosélectifs, nous avons élaboré des matériaux à base de chitosane et de silice sous forme de billes. (Figure 13).

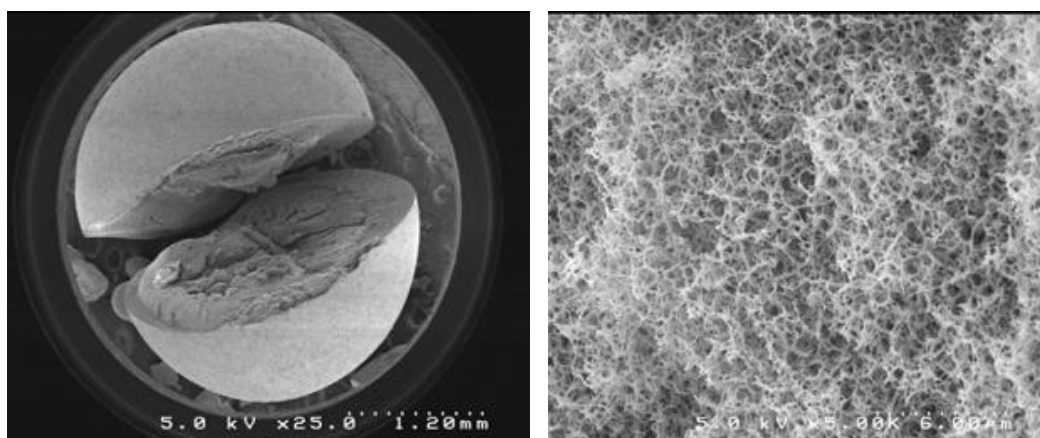


Figure 13 : Images de microscopie électronique à balayage des matériaux hybride chitosane/silice. a) bille sectionnée. b) vue agrandie de la surface interne.

L'objectif étant de transmettre à la silice et donc au matériau hybride la chiralité spatiale du biopolymère. Ces travaux font l'objet d'une publication soumise et acceptée dans Chemistry of Materials.

f. Hybrides chitosane/argile :

Santosh et al. ont préparé de nouvelles membranes composites à base d'argile par incorporation de la montmorillonite sodique (MMT- Na^+) dans le chitosane quaternaire. Les membranes obtenues ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), diffraction des rayons X grand-angle (WXAD), et l'analyse thermogravimétrique (TGA). L'effet du gonflement de la membrane a été étudié en faisant varier la concentration de l'eau dans l'alimentation. Les membranes ont été utilisées pour la déshydratation de pervaporation de l'isopropanol en termes de composition des aliments et de la MMT- Na^+ . (Santosh 2009)

III. Les Argiles :

Les argiles présentent un intérêt croissant car leurs applications industrielles ne cessent de se diversifier. L'argile, qui fait l'objet de ce travail, est connue sous le nom de "Montmorillonite", largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (Fukushima et al., 1988; Usuki et al., 1993). La Montmorillonite est utilisée également comme catalyseur, notamment dans l'industrie pharmaceutique, ou comme membrane pour les procédés de filtration dans l'industrie agroalimentaire; elle est également utilisée pour les boues de forage dans l'industrie pétrolière.

III.1. Les charges minérales :

Une charge est définie comme toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés électriques, mécaniques, ou thermiques; d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient du matériau transformé.

Les matières thermodurcissables ont toujours contenu des charges à des taux souvent élevés pouvant atteindre 60% en masse, de nature et de forme variées. Parmi ces charges nous citons la craie, le talc, le carbonate de calcium, le noir de carbone, ainsi que la famille des argiles qui sont particulièrement intéressantes.

III.2. Les différents types d'argile :

Les argiles sont toutes des silicates simples ou complexes d'aluminium, de magnésium et de fer. Elles peuvent être, quel que soit leur type, de différents couleurs. En effet, cette coloration est due à la présence soit du fer sous forme ferreux ou ferrique, soit de différents contaminants, mais en faible quantité; ce qui n'interfère en rien les propriétés physico-chimiques de l'argile. (Valanciene et al., 2010)

III.3. Structure des argiles:

La plupart des minéraux argileux sont en forme de feuilles, d'où leur nom de phyllites ou phyllosilicates. D'autres minéraux argileux, les pseudo-phyllites, sont dits fibreux, car ils sont composés de rubans alternants en brique creuse.

III.3.1. Structure feuilletée :

Un minéral de structure phylliteuse se présente sous forme d'une poudre fine, dont les particules sont très petites, de 0,01 à un micron. Chaque particule, nommée cristal ou phyllite (feuille), de forme hexagonale ou irrégulière, est constituée d'un empilement de quelques dizaines ou centaines de feuillets. La constitution chimique, l'épaisseur (de l'ordre du nanomètre) et l'écartement de ces feuillets (selon l'état d'hydratation, sept à vingt angströms) définit le type minéral de l'argile, et ses propriétés. (figure 14)

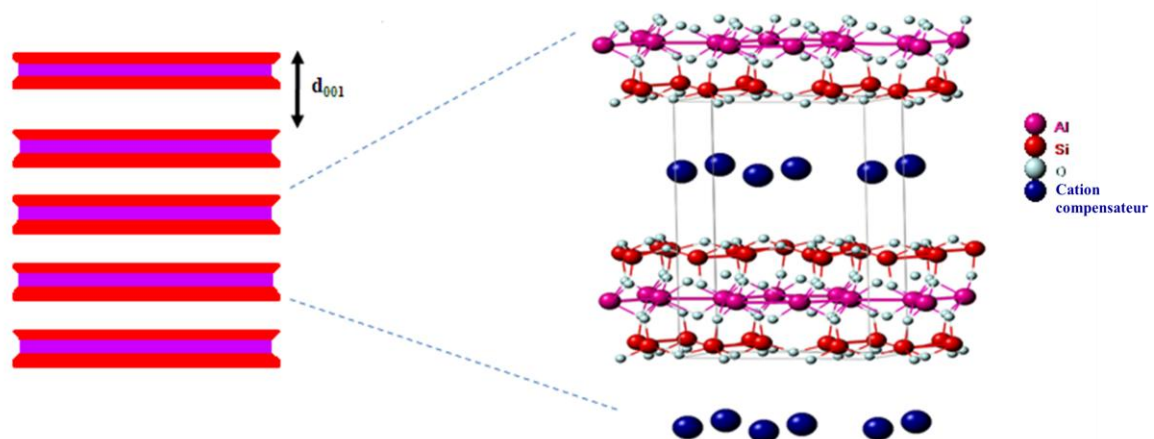


Figure 14 : Structure feuilletée

Elles sont nommées phyllosilicates (du grec phyllo, feuille) et possèdent une grande plasticité, elles se divisent en deux grands types de structures composées de deux types de feuillets :

Les feuillets à deux couches (1 :1), une couche tétraédrique de silice (T) et une autre couche octaédrique d'aluminium ou de magnésium (O): dans cette classe, les photographies, en microscopie électronique, montrent un empilement d'assiettes pour le Kaolin. Dans le cas de l'Halloycite, ces mêmes assiettes, enroulées sur elles-mêmes à la manière des cigarettes russes, donnent un aspect fibreux. (Levis, et al., 2002)

Les feuillets à trois couches (2 :1), qui comprennent deux familles :

Illites glauconites non gonflantes (espace inter-réticulaire fixe) et Smectites (Montmorillonites et Beidellites) pouvant être gonflantes car l'espace entre les feuillets est variable.

III.3.2. Structure fibreuse : (les pseudo-feuillets) attapulgites, sépiolites :

Elles se présentent sous forme de briques creuses allongées, via un arrangement cristallin, leur conférant alors une grande surface spécifique et de grandes qualités absorbantes. La microscopie électronique montre des entrelacs de fibres ayant les dimensions suivantes : 2 à 5 μm pour l'attapulgite, et 5 à 10 μm pour les sépiolites. (figure 15)

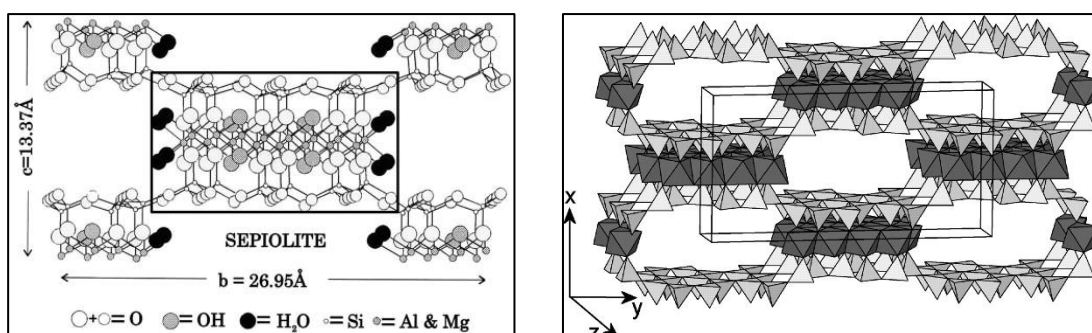


Figure 15 : Structure fibreuse

III.4. Les phyllosilicates

La structure des phyllosilicates est constituée essentiellement de feuillets bidimensionnels silicatés qui résultent de l'empilement de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) d'oxygènes. (Eslinger, et al., 1988; Bergaya, et al., 2006)

Le plan de tétraèdres, noté T, est composé de tétraèdres d'atomes d'oxygène autour de chaque atome noté Z (figure 5). Chaque groupement ZO_4 partage trois de ses atomes d'oxygènes avec les trois tétraèdres adjacents formant ainsi un réseau plan hexagonal. Les sommets et les bases des tétraèdres sont dans les mêmes plans. Chaque oxygène de la base est lié à deux atomes de silicium par une liaison covalente.

Le plan d'octaèdres, noté O, est formé par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles autour de chaque atome noté M. Ces octaèdres (figure 16) forment un réseau hexagonal répété infiniment dans le plan du feuillet.

L'association des couches tétraédrique et octaédrique constitue un empilement compact présentant des cavités octaédriques dans lesquelles peuvent se loger des ions bivalents ou trivalents. L'occupation de la couche octaédrique peut être faite soit par 2 M^{3+} (Al^{3+} par exemple), soit par 3 M^{2+} (Mg^{2+} par exemple); ce qui conduit à distinguer les phyllosilicates dioctaédriques (deux sites octaédriques sur trois sont occupés), des phyllosilicates trioctaédriques (tous les sites sont occupés).

Ces couches tétraédriques ou octaédriques sont donc formées par la superposition de plans d'oxygènes délimitant des cavités de forme tétraédrique ou octaédrique. La stabilité du feuillet est assurée par la présence de cations à l'intérieur de ces cavités. Dans la couche tétraédrique, le cation dominant est Si^{4+} mais de fréquentes substitutions ont lieu avec Al^{3+} et, plus rarement, avec Fe^{3+} . Les sites octaédriques, quant à eux,

sont généralement occupés par les cations Al^{3+} , éventuellement substitué par Fe^{2+} et surtout Mg^{2+} , pour les couches de type dioctaédrique et Mg^{2+} pour les couches trioctaédriques.

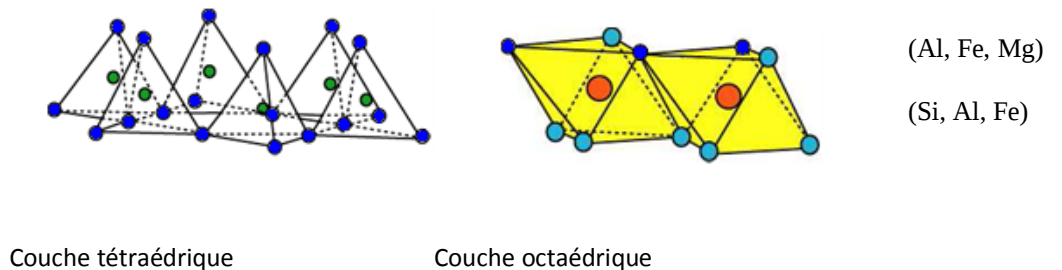


Figure 16 : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que de leur agencement en couches.

Selon le nombre de couches empilées, on distingue notamment les phyllosilicates 1:1 (TO), dont les feuillets sont constitués d'une couche T suivie d'une couche O (par exemple la kaolinite), et les phyllosilicates 2:1 (TOT), dont les feuillets sont constitués d'une couche O entourée de deux couches T (cas des smectites).

Ces feuillets peuvent être neutres ou chargés négativement. Les études électrocinétiques menées sur les smectites indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface. La principale origine de cette charge provient de la substitution d'un élément par un élément de valence inférieure, par exemple Si^{4+} par Al^{3+} ou Al^{3+} par Mg^{2+} . Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente et se situe aux alentours de $7.10^{-3} \text{ e}/\text{\AA}^2$ (Sposito, 1989). Elle est à l'origine du gonflement de l'argile en présence d'eau. L'électroneutralité de l'édifice est alors compensée par des cations (appelés cations compensateurs) qui se logent dans l'espace entre les feuillets (espace interfoliaire ou interlamellaire). La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les empilements tétraédriques ou octaédriques. (Viallis-Terrisse et al., 2000)

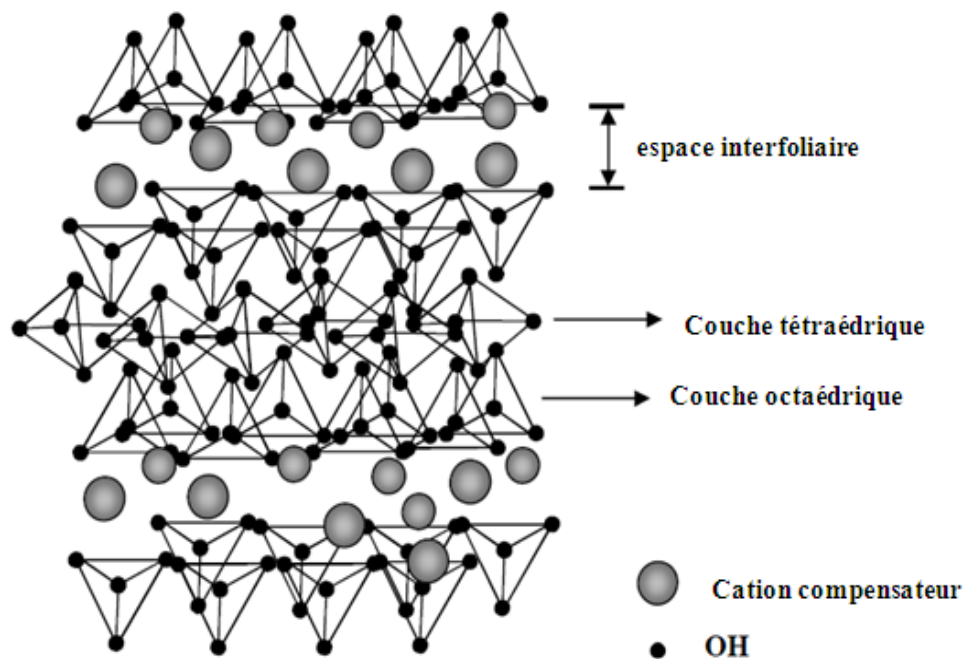


Figure 17 : Schéma représentatif de l'empilement des feuillets dans une smectite.

Nous allons décrire plus en détails le deuxième empilement, le tableau suivant (Tableau 2) présente une classification des phyllosilicates de type 2:1, établie par (Mering et Pedro, 1969) Cette classification prend en compte les paramètres suivants :

La localisation des substitutions isomorphes (dans les sites tétraédriques ou octaédriques).

L'occupation de la couche octaédrique (dioctaédrique ou trioctaédrique).

Type de cations compensateurs (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+}).

Charge du feuillet	Distribution des substitutions	Groupe	Sous-groupe	Nom	Occupation de la couche octaédrique	Localisation des substitutions	Cations compensateurs
$x > 0.6$	Désordonnée	Mica dur		Margarite	2	Tétraèdre	Ca^{2+}

		$x \approx 2$		Clintonite	3		anhydre
		Mica $x \approx 1$	-	Muscovite Illite	2		K^+ anhydre
				Phlogopites Biotites	3		
		Vermiculite $0.6 < x < 0.9$	-	Vermiculite Dioctaédrique	2		Mg^{2+}, Na^+, Ca^{2+} hydratés
				Vermiculite Trioctaédrique	3		
$x > 0.25$	Ordonnée	Smectite	Saponite	Saponite	3	Tétraèdre	$Mg^{2+}, Na^+, Ca^{2+}, K^+$ hydratés
				Hectorite	3	Octaèdre	
			Montmorillonite	Montmorillonite	2	Octaèdre	
				Beidellite	2	Tétraèdre	
$X=0$	-	Pyrophyllite et Talc	-	Pyrophyllite	2	Aucune distribution	Aucun
				Talc innesotaire	3		

Tableau 2: Classification des phyllosilicates 2:1

III.5. Propriétés des phyllosilicates 2:1 :

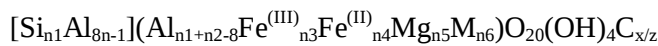
Parmi les phyllosilicates, les smectites, surtout la montmorillonite, ont été largement utilisés pour préparer des argiles organophiles en raison de ses excellentes propriétés, telles que la capacité d'échange cationique élevée, le comportement de gonflement, les propriétés d'adsorption et de grande surface. Au-delà de la montmorillonite, d'autres minéraux argileux ont été utilisés, comme l'hectorite (Vougaris et Petridis, 2002), la

fluoro-hectorite (Gorassi et al, 2003), la sepiollite (Akyüz et Akyüz, 2003) et les micas synthétiques (Tamura et Nakazawa, 1996; Klapysa et al, 2001, 2003; Chang et al, 2003).

Nous allons restreindre notre champ d'étude à la montmorillonite, car c'est cette smectite que nous allons utiliser pour la préparation des nanocomposites polymère/argile.

Formule des smectites :

La formule chimique générale correspondant à une maille cristalline de smectite est (Gorgeon et al., 1994):



où:

les crochets désignent des éléments en coordination tétraédrique,

les parenthèses désignent des éléments métalliques en coordination octaédrique,

M symbolise un métal autre que Al, Fe, Mg, x est la charge négative de structure,

compensée par des cations C de charge z, x étant compris entre 0,5 et 1,4.

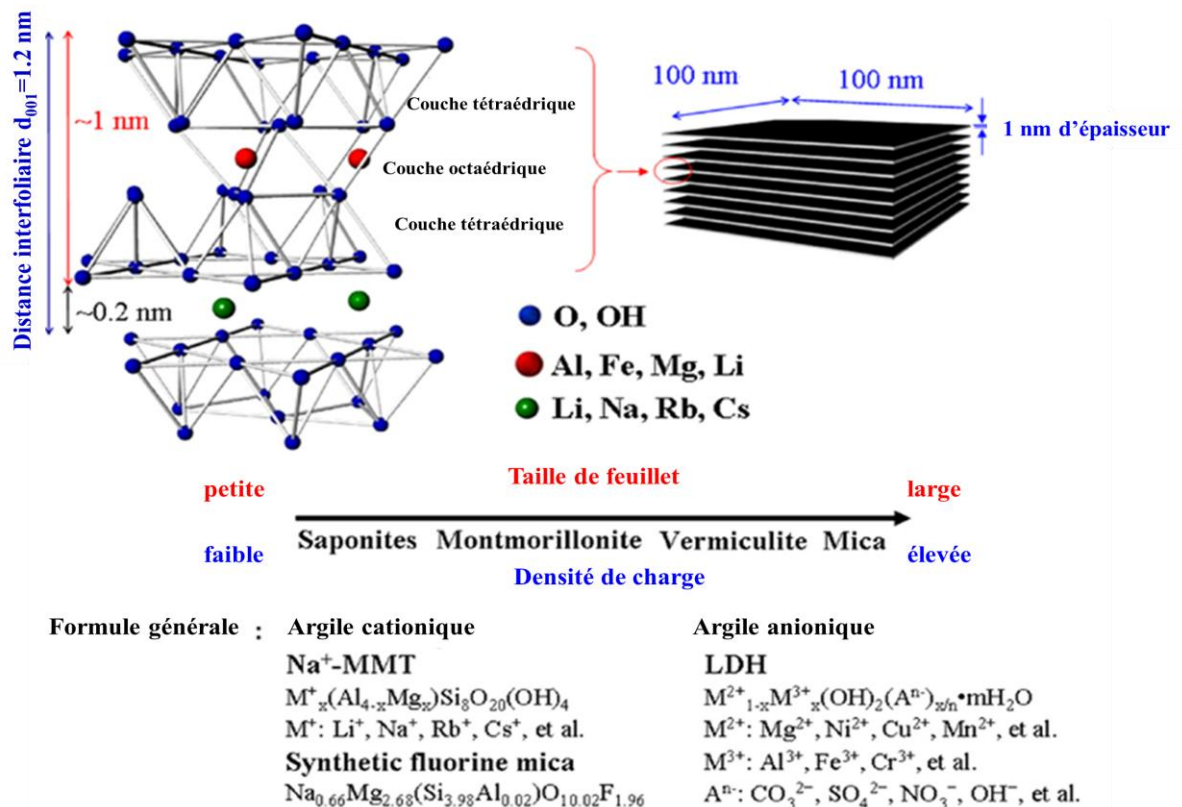


Figure 18 : représentation schématique des dimensions d'un feuillet de la montmorillonite

La montmorillonite a été découverte en France à Montmorillon en 1847 par Damour et Salvétat (Damour et al., 1847) et identifiée par Knight en 1986 (Knight, 1986).

La Montmorillonite se présente sous forme d'une poudre de granulométrie micrométrique. Ce sont en fait des grains formés par agrégation de particules élémentaires, qui sont eux-mêmes constitués par un empilement régulier de feuillets élémentaires séparés par l'espace interfoliaire. (Figure 19)

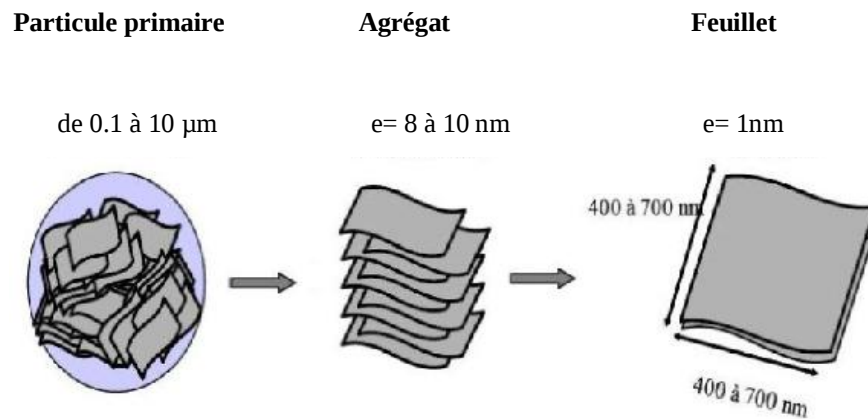


Figure 19 : Microstructure de la Montmorillonite

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés principales, on peut citer la surface spécifique, la microstructuration, la capacité d'échange cationique (CEC), le gonflement dans l'eau,...

III.5.1 Surface spécifique :

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules. (figure 20) (Velde, 1995)

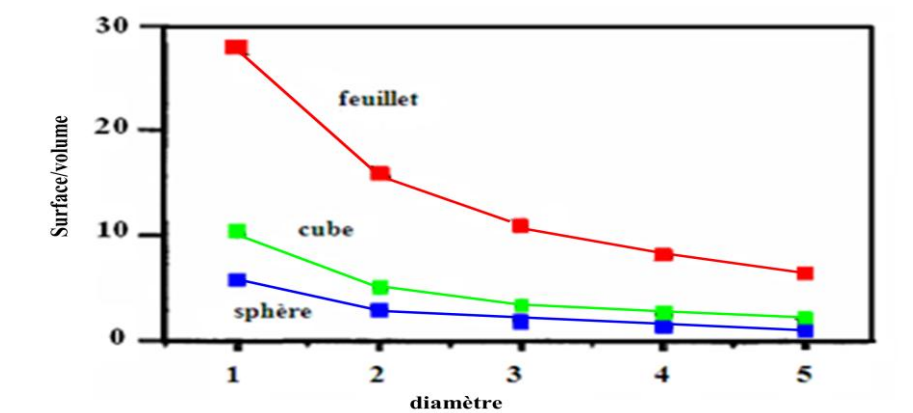


Figure 20 : Variation du rapport surface/volume en fonction du diamètre des particules (Eslinger et Peaver, 1988)

Le rapport surface/volume augmente au fur et à mesure que le diamètre des particules diminue; ce qui confère à l'argile une surface supérieure aux autres minéraux de même taille et de forme différente.

La surface totale de l'argile est égale à l'association de la surface externe (espace entre les particules d'argile) et la surface interne (espace interfoliaire). (Figure 21)

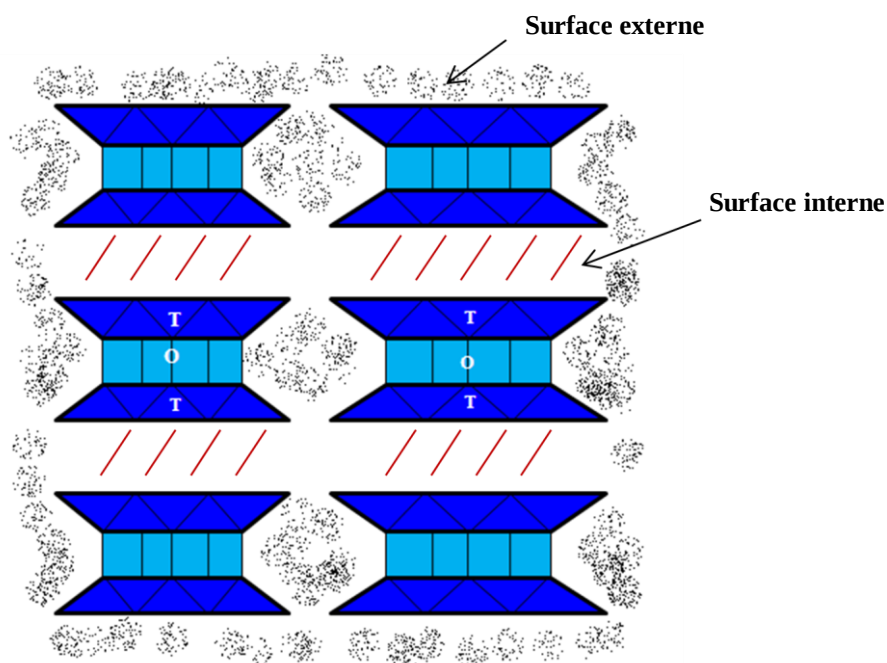


Figure 21 : Surface interne et externe des particules argileuses (smectite)

Plusieurs méthodes ont été proposées pour la détermination de la surface spécifique d'une argile, les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse d'argile jusqu'à saturation. La surface spécifique du phyllosilicate peut alors être calculée via la détermination de la quantité de réactif introduit. Néanmoins, le réactif utilisé doit être capable de développer des interactions spécifiques avec la surface de l'argile afin de recouvrir toute sa surface et, en particulier, ses surfaces internes. Le bleu de méthylène (Figure 22) est un colorant organique, bleu fréquemment, utilisé pour la détermination de la surface spécifique des argiles. L'adsorption de cette molécule, qui se fait principalement par échange cationique (Hoffmann et al. 1969), ainsi que les interactions électrostatiques entre les électrons π des cycles aromatiques et le feuillet chargé négativement aussi, lui permettent de recouvrir parfaitement la surface.

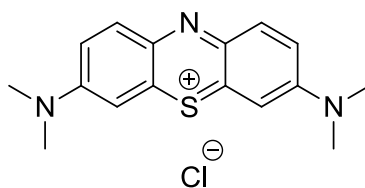


Figure 22 : structure du bleu de méthylène

Une autre méthode consiste en l'utilisation de l'éthylène glycol susceptible d'établir une liaison hydrogène avec les atomes d'oxygène situé à la surface des feuillets d'argile.(Madsen, 1977)

Il a été démontré (Kahr et al., 1995) que l'utilisation du bleu de méthylène pour la détermination de la surface spécifique donne des résultats plus précises pour la montmorillonite que pour d'autre phyllosilicates.

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) utilisant l'adsorption d'azote, ne met pas en jeu d'interactions spécifiques. Elle conduit à des valeurs des surfaces spécifiques beaucoup plus faibles, qui ne sont pas représentatives que de la surface externe des phyllosilicates (Gherardi 1998). Ainsi, la surface spécifique des montmorillonites est de l'ordre de 600 à 800 m²/g alors qu'une mesure BET donne des valeurs de l'ordre de 40 m²/g. (Medout-Marere et al., 1998). Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode du bleu de méthylène qui permet de déterminer à la fois la surface spécifique et la capacité d'échange cationique (CEC) (Kahr et al., 1995).

III.5.2. Capacité d'échange cationique :

La capacité d'échange cationique (CEC) est une des propriétés remarquable des argiles, elle peut être définie comme étant le pouvoir d'adsorber ou d'absorber des espèces chimiques ioniques ou moléculaires sur la surface interne ou externe des feuillets d'argile. Les cations compensateurs situés dans l'espace interfoliaire peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. Cette capacité d'échange cationique, dépendant du pH de la solution, est en général mesurée à pH neutre; ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales (Grim, 1953). La CEC est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface de l'argile, ou plus précisément au nombre de moles de charges ioniques pour 100 grammes d'argile et elle est exprimée en mEq/100g d'argile (milliéquivalent/100g d'argile) (Le Pluart, 2002). Dans le cas des montmorillonites, la littérature (Grim, 1953 ; Swartzen-Allen et al., 1974) rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 g d'argile.

Phyllosilicate 2:1	Formule chimique	CEC (mmol/100g)	Taille des particules (nm)
Montmorillonite	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	110-150
Hectorite	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200-300
Saponite	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86.6	50-60
Somasif*	$Na_{0.66}Mg_{2.68}(Si_{3.98}Al_{0.02})O_{10.02}F_{1.96}$	70-80	600
Magadiite**	$Na_2Si_{14}O_{29}.11H_2O$	80-120	~1500

Tableau 3: Formules chimiques et paramètres caractéristiques des phyllosilicates 2:1 les plus utilisés avec M est le cation monovalent et x est le degré de la substitution isomorphique (entre 0.5 et 1.3). *(Somasif) (Yang et al. 2001). ** (Magadiite) (Ray et al. 2003).

III.5.3. Gonflement dans l'eau:

a. Le système montmorillonite-eau

Le gonflement consiste à une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 10 nanomètres pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique.

Les particules de la montmorillonite présentent une grande affinité pour l'eau grâce au caractère hydrophile de toute sa surface en raison de la présence des cations hydratables dans les galeries interfoliaires.

Ce phénomène d'ordre capillaire résultant de la granulométrie fine des particules ainsi que de la présence de charges à la surface des feuillets qui vont contribuer à accentuer les interactions montmorillonite-eau. Pour comprendre cela, on s'intéresse à l'échelle des particules où les feuillets sont séparés par un nombre variable de couches d'eau (entre 0 et 4) et des pores lenticulaires de l'ordre de 30 à 50 Å (Touret et al., 1990). Les particules sont plus ou moins épaisses, selon la nature du cation compensateur et les propriétés physico-chimiques de la montmorillonite.

Lorsque l'hydratation se poursuit par le gonflement des particules, on désigne l'état de la montmorillonite hydratée sous le terme de "gel". Ces types de gels sont caractérisés par des particules très lâches constituées d'un nombre faible de feuillets (en moyenne 5), voire des feuillets isolés, situés à des distances allant de 30 à quelques centaines d'Å (figure 23). L'ensemble forme un réseau très souple, aux propriétés importantes de viscosité (Glaeser, 1953; Jozja, 2003).

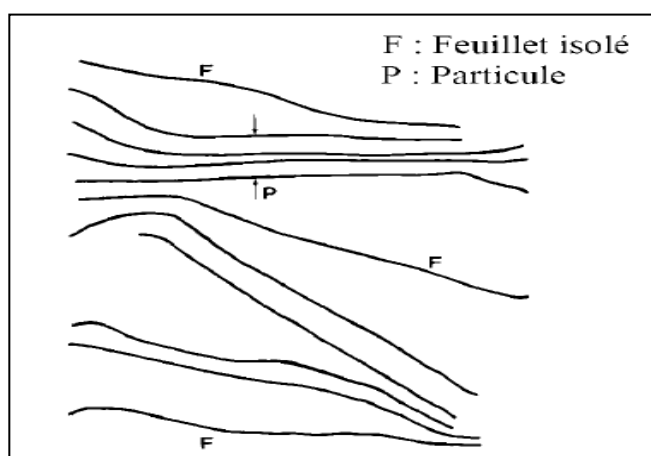


Figure 23 : Représentation schématique de l'état gel (Jozja, 2003)

b. Dispersion des feuillets

En présence d'eau, une montmorillonite peut former un solide hydraté, un gel et/ou une suspension plus ou moins stable. Cela est possible grâce au caractère gonflant de cette argile. Ce comportement est traité en détail par différents auteurs (Norrish, 1954; Swartzen-Allen et Matijevic 1974; Van Olphen, 1977; Luckham et Rossi 1999). On peut distinguer deux échelles différentes de gonflement au niveau de l'organisation structurale de la montmorillonite: (i) une dispersion interparticulaire où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les particules élémentaires ; (ii) une hydratation interfeuillets où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les feuillets qui constituent une particule (Hendricks et al., 1940; Pons, 1980).

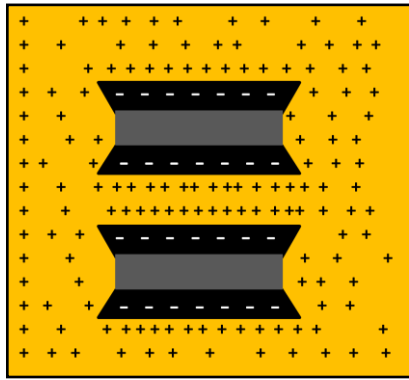
Dans la littérature, on trouve une nomenclature bien spécifique à ces deux modes de gonflement qui se distinguent par leur aptitude d'hydratation. Il s'agit des gonflements "cristallin" et "osmotique" (Norrish, 1954; Didier, 1972) :

(i) Gonflement cristallin de la montmorillonite. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9.6 à 20 Å. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets. Il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105°C, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å, témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets. L'amplitude du gonflement cristallin est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs. Dans le cas d'une montmorillonite-Ca, le phénomène de gonflement est réduit à ce type de mécanisme. (Norrish, 1954; Ben Rhaïem et al., 1986).

(ii) Gonflement osmotique, appelé également gonflement "macroscopique" ou gonflement "libre". Il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre. Ce gonflement résulte de la formation d'une couche diffuse. L'épaisseur de celle-ci, qui dépend de l'ion considéré et des caractéristiques de la solution, peut atteindre 100 nm. La raison du gonflement osmotique est la différence de concentration entre la solution interne (Na^+ dans l'espace interfoliaire) et externe, avec une concentration inférieure en Na^+ (Egloffstein, 2001; Kozaki et al., 2005).

c. Charge de la surface :

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre (figure 24)



Smectite de structure 2:1, les ions positifs sont attirés à la surface de deux couches tétraédriques qui entourent la couche octaédrique.

Figure 24 : Adsorption à l'équilibre et échange cationique

Il existe deux types de charges :

Une charge permanente de signe négatif liée aux substitutions isomorphiques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans la couche tétraédrique, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans la couche octaédrique).

Une charge de surface qui varie en fonction du pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou à l'adsorption de surfactant de charge négative ou positive. (Figure 25)

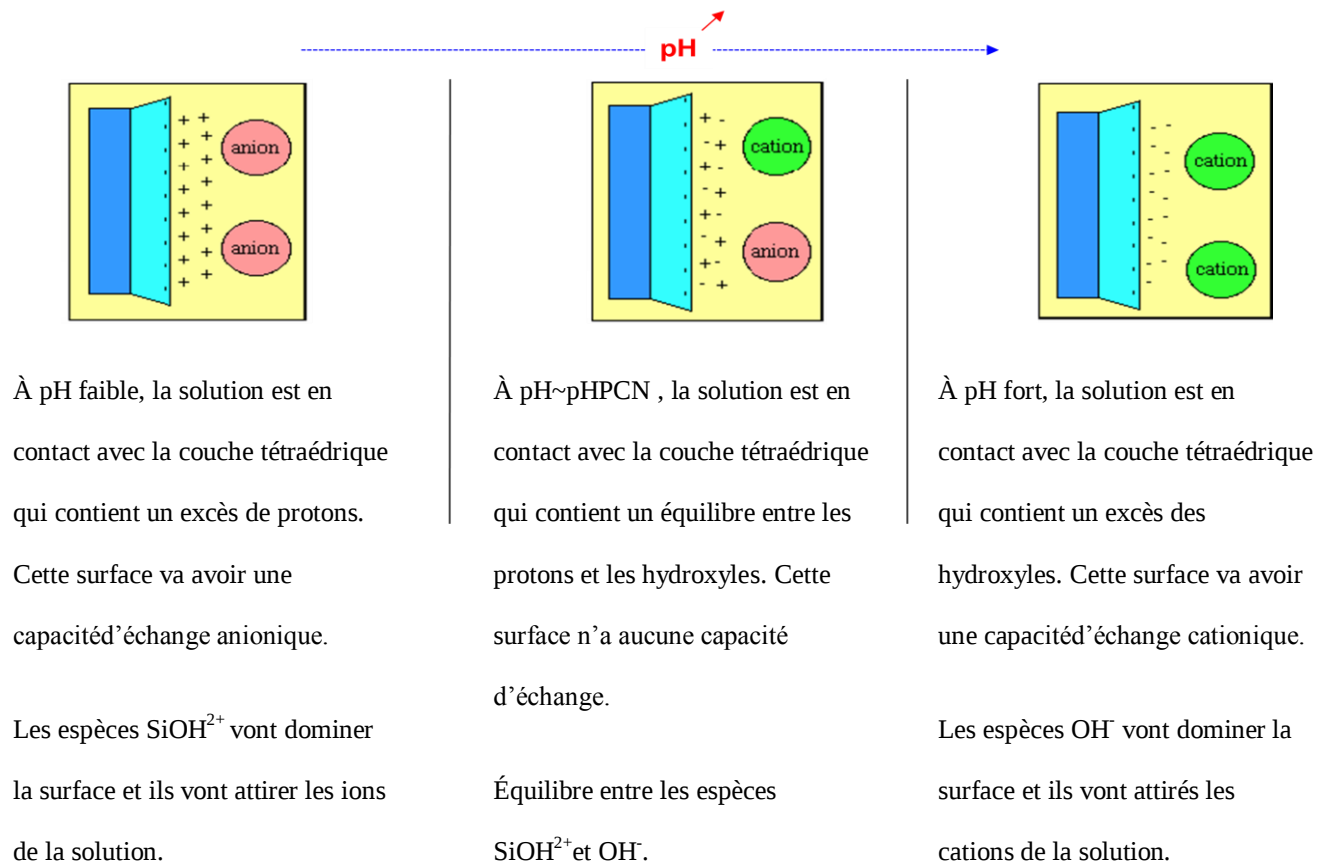


Figure 25: Charge de surface de l'argile en fonction du pH du milieu

III.5.4. Microstructuration :

La montmorillonite possède la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates et un facteur de forme exceptionnel [L/e généralement compris entre 100 et 1000]. Nous nous attachons dans cette partie à décrire leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques. Ceci est rendu possible par l'utilisation de techniques expérimentales telles que la Diffusion aux Petits Angles des Rayons X (DPAX) (Pons, 1980), la Microscopie Electronique à transmission (MET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement la montmorillonite. Nous avons repris sur la **figure 26** la présentation des différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation proposée par (Le Pluart et al., 2004). Nous présentons donc dans cette partie les trois différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle de la montmorillonite.

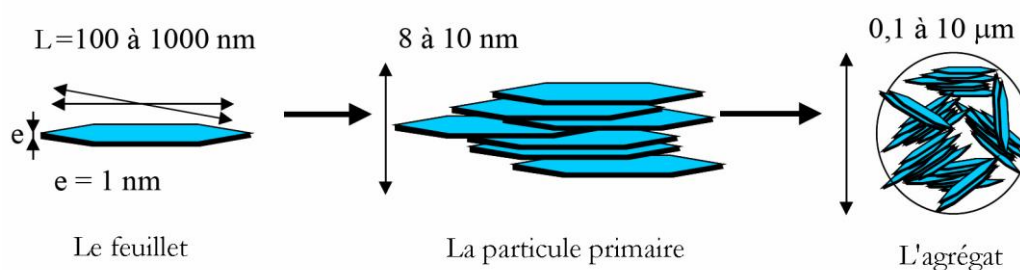


Figure 26 : Représentation schématique de l'organisation multi-échelle de la montmorillonite (Le Pluart et al., 2004).

a. Le feuillet

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y . Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille (Le Pluart, 2002). Comme nous l'avons dit plus haut, les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations.

b. La particule primaire

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. Si on considère les principales espèces minéralogiques, la structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets peut se présenter suivant trois grands types d'empilements : (i) Empilement ordonné où les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait. C'est le cas des phyllosilicates dont l'espace interfoliaire est vide ou anhydre (plutôt pour les kaolinites ou illites). (ii) Empilement semi-ordonné (ou désordre translationnel). Dans ce cas, les feuillets successifs présentent des translations "semi-définies". Ils sont séparés par quelques molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser latéralement les uns sur les autres. (iii) Empilement désordonné (ou désordre turbostratique). Dans ce cas, des feuillets successifs présentent des translations et/ou des rotations quelconques dans tout l'édifice. Les feuillets sont séparés par un film d'eau permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule (Pons, 1980; Pédro, 1994).

Si nous nous limitons à la dimension des particules dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets, l'épaisseur de ces particules a été évaluée, par l'analyse classique aux Rayons X des réflexions 001, à une dizaine de feuillets maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur (figure 15). La taille des particules est à peu près constante, c'est-à-dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule (Mathieu-Sicaud et al., 1951; Le Pluart 2002; Jozja, 2003).

D'autre part, la montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique (Luckham et Rossi, 1999). Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets, au sein d'une particule primaire de montmorillonite, est donc turbostratique. Ils présentent un désordre dans le plan latéral mais sont tous perpendiculaires à la direction z (Didier, 1972). Cela a été bien confirmé dans le cas des montmorillonites calciques fortement hydratées en utilisant l'analyse de la diffusion aux petits angles et la microscopie électronique à transmission (Pons et al., 1982 et 1987).

c. L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur **la figure 15** (Le Pluart, 2002). Il s'agit d'un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction). En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Ces particules s'assemblent au sein d'agrégats, plus au moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci.

On en conclut que l'organisation de la microstructure de la montmorillonite (du feuillet à l'assemblage d'agrégats) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération. La dimension, la forme et la distribution des espaces poraux dépendent de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel et des contraintes auxquelles la montmorillonite est soumise.

III.5.5. Porosité de la montmorillonite :

L'organisation des matériaux argileux (du feuillet à l'assemblage d'agrégats) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération. La porosité joue notamment un rôle fondamental dans le phénomène d'hydratation des argiles : c'est le chemin utilisé par l'eau pour se propager dans l'argile. La dimension, la forme de distribution des espaces poraux dépendent de la granulométrie du matériau argileux, de son caractère gonflant, du fluide interstitiel et des contraintes. Les variations de porosité sont dues à des modifications de charges (modifications des forces de cohésion), provoquées par les interactions entre la structure et les molécules d'eau, et imposent donc des modifications de taille de porosité.

Touret et al. (1990) ont décrit l'existence de trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans des argiles (Figure 27) :

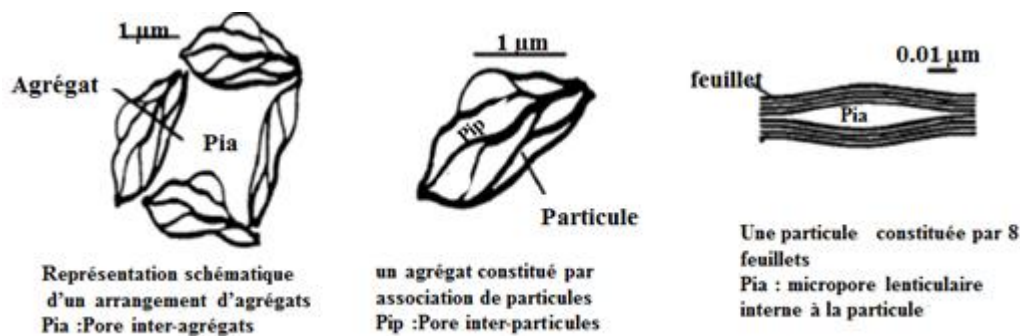


Figure 27 : Les différents types d'espaces poraux (Touret et al., 1990)

a. La porosité intra-particulaire

L'espace interfoliaire sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée et des cations échangeables. Cette porosité est due à l'empilement turbostratique des feuillets des argiles gonflantes, défini précédemment.

Pons (1980) et Ben Rhaïem et al. (1986) ont mis en évidence dans la montmorillonite l'existence d'autres types de mésopores dans des zones où les feuillets sont séparés par des distances de l'ordre de 3 à 4 nm. Cette porosité provoque une faiblesse de la structure, puisque les liaisons sont affaiblies par la présence de l'eau et la distance résultante entre les feuillets et les cations. Ces zones correspondent à une porosité appelée porosité

lenticulaire (figure 27) en raison de leur forme allongée selon un plan parallèle aux feuillets. Cette porosité lenticulaire est également une porosité intraparticulaire qui peut faciliter le processus d'hydratation.

b. La porosité inter-particulaire

Un second type de porosité est dû à l'arrangement des particules qui forment l'agrégat nommée porosité inter-particulaire. Elle est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées (Pusch, 1982); dans ce type de porosité la taille du pore formé est entre 2 et 50 nm (Touret, 1990). Ces pores sont remplies d'eau adsorbée sur la surface externe des particules (Ben Rhaiem et al., 1986). Cette eau ne peut pas facilement être extraite de la smectite : il faut chauffer pour pouvoir enlever cette eau. C'est donc une eau qui est intimement liée à la smectite mais plus faiblement que les précédentes.

c. La porosité inter-agrégats

La porosité inter-agrégats correspond à l'espace libre laissé par le rassemblement de plusieurs agrégats. La porosité inter-agrégat est généralement très proche de la porosité inter-particulaire. Quelques pores de taille plus importante peuvent cependant apparaître quand les agrégats sont éloignés les uns des autres.

L'eau qui se trouve dans cette macroporosité est souvent nommée « eau libre » (Gaboriau, 1991 ; Faisandier, 1997). Pour cette eau, les effets capillaires, Van der Waals et de surface sont généralement négligés et l'on retrouve les propriétés de l'eau liquide (Fripiat et al., 1982). Cette eau est la première eau qui va partir lors d'un traitement thermique de l'argile.

III.6. Traitement organophile :

La Procédure d'organophilisation appropriée est une étape clé pour l'exfoliation réussie de particules des minéraux argileux dans la matrice polymère. La fonction organophile réduit l'énergie de l'argile minérale et le rend plus compatible avec les polymères organiques. L'ajout d'argiles, dans des matrices polymères, améliore les propriétés mécaniques, physiques (thermiques et barrière) et chimique des matrices et réduit les coûts dans certains cas. Typiquement, l'argile remplace le talc ou des charges de verre à un ratio de 3:1. Par exemple, 5% d'une argile organique peut remplacer 15-50% d'une charge comme le carbonate de calcium en réduisant les coûts et en améliorant les propriétés mécaniques (Markarian, 2005). Plusieurs méthodes d'organophilisation ont été proposées dans la littérature, ces méthodes peuvent être divisées en deux classes :

Les méthodes de modification non-covalentes et les méthodes de modification covalentes.

III.6.1. Méthodes de modification non-covalentes :

Les réactions d'intercalation des phyllosilicates qui sont entraînés par des liaisons hydrogène, un échange cationique, une interaction dipôle-dipôle, les forces de van der Waals, et des réactions acido-basiques

(Schwieger et Lagaly, 2004). Ces réactions d'intercalation, sans liaisons covalentes sont notées comme des méthodes de modification non-covalentes.

a. Echange cationique :

La méthode la plus utilisée pour rendre l'argile organophile est l'échange cationique au niveau de l'espace interfoliaire, cette méthode a été utilisée pendant cinq décennies (Beall et Goss, 2004). Elle consiste à remplacer les cations compensateurs par des cations organiques contenant une longue chaîne alkyle. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ammoniums quaternaires.

Cette méthode permet d'augmenter l'espace interfoliaire, cet écartement va cependant dépendre de la conformation de la chaîne alkyle (horizontale, verticale ou de biais) qui se range en fonction de la taille et la concentration de molécules de surfactant soit en structure monocouche, bicouche, couche pseudo-trimoléculaire ou en structure paraffinique inclinée.

L'arrangement moléculaire détermine la distance interfoliaire d_{001} (Lagaly, 1986). Une représentation schématique d'arrangement des surfactants entre les galeries d'argile est montrée dans la figure 28.

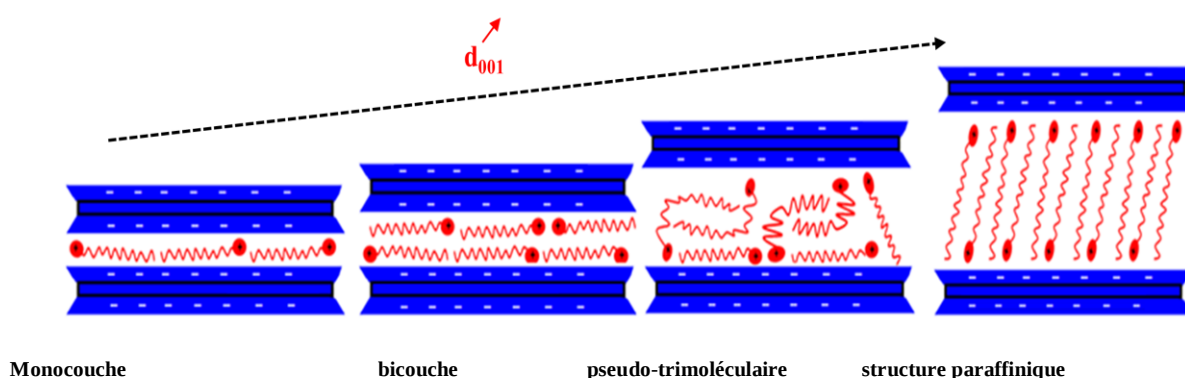


Figure 28 : Représentation schématique d'arrangement des surfactants dans l'espace inter-lamellaire

Des exemples de préparation des argiles organophiles avec différents processus sont décrits dans les travaux de Xi et al. (2004), Gorassi et al. (2003), Vaia et al. (1994), Moraru (2001), Park et al. (2002), Arroyo et al. (2003), Hongping et al. (2004), Kozak et Domba (2004), Majdan et al. (2005), Zhu et al. (2005),...etc

Réaction à l'état solide :

Les molécules organiques peuvent être intercalées dans les minéraux argileux secs par une réaction à l'état solide, sans utilisation de solvants. L'absence du solvant dans le procédé de la préparation est bonne pour l'environnement et rend le processus plus adapté industriellement.

Les premières réactions d'organophilisation à l'état solide ont été rapportées par Ogawa et al. (1990). Breakwell et al. (1995) ont également employé une méthode "sec" qui implique la réaction de l'argile avec le sel d'alkylammonium quaternaire à 60 ° C dans un mélangeur à cisaillement élevé. L'analyse par diffraction aux rayons X a montré un espacement de la distance basale dans une gamme de 1.24 à 1.27 nm. Le processus "sec" a donné un matériau partiellement échangés (68-78%) avec des alkylammoniums quaternaires adsorbés comme il a été démontré à l'aide d'un spectroscopie des rayons X photoélectronique.

Yoshimoto et al. (2005) ont également utilisé des réactions à l'état solide à travers un processus mécano-chimique pour intercaler des sels d'aniline avec différents contre-ions dans la montmorillonite. Plusieurs de réactions à l'état solide sont basées sur l'interaction ion-dipôle. Dans ce type d'interaction des molécules organiques avec des groupes polaires sont attachés à des cations intercalaires. Les parties négatives des molécules interagissent avec des cations sur la surface et les molécules d'eau sont déplacées des cations intercalaires (Merinska et al, 2002; Beall et Goss, 2004; Yoshimoto et al, 2005).

Selon Merinska et al. (2002) le traitement ion-dipôle pour la préparation des argiles organophiles pour des nanocomposites est une technique qui a été découverte dans les années 1990 par Nanocor.

Merinska et al. (2002) ont intercalé l'octadécylamine dans la montmorillonite par l'interaction ion-dipôle.

Beall et Goss (2004) ont intercalés trois différentes familles de composés organiques dans la montmorillonite: les alcools (butanol, hexanol, octanol, dodécanol, tétradécanol et octadécanol); les aldéhydes (butanal, hexanal, octanal, décanale et dodécanal); et les n-alkyl-pyrrolidones (méthylpyrrolidone, octylpyrrolidone et dodecypyrrolydone). Les auteurs ont conclu que l'interaction de petites molécules polaires en ion-dipôle avec les cations échangeables à la surface de la montmorillonite, semble être contrôlée principalement par le groupe polaire, mais la longueur de la chaîne du groupe alkyle joue également un rôle.

b. Les sels d'alkylammonium quaternaires

Les sels d'alkylammonium quaternaires sont des surfactants cationiques et ce sont les composés organiques les plus utilisés pour préparer les argiles organophiles. Ils sont synthétisés par l'alkylation complète de l'ammoniac ou des amines.

Pour des utilisations pratiques et industrielles, des ions alkylammonium quaternaires sont préférés aux ions alkylammonium primaires car l'hydrolyse (alkylammonium / alkylamine équilibre) est absent, et la désorption

de la libre alkylamine est fortement réduite. Un autre avantage est que la grande quantité de matières organiques (30-40%) réduit la densité des particules dispersées (Favre et Lagaly, 1991).

intercalant utilisé (Alkyl ammonium)	distance interfoliaire (d_{001}) nm	Références
Bromure de benzyl triméthylammonium	1.45	Kwolek et al. (2003)
Bromure de benzyl butyl diméthylammonium	1.46	
Bromure de benzyl diméthyl dodecylammonium	1.79	
Bromure d'octadecylammonium	2.46	Tang et al. (2003)
Bromure d'Hexadecyl triméthylammonium	2.50	
Bromure d'Hexadecyl triméthylammonium	2.07	
Chlorure de (butoxyméthyl)dodecyl diméthylammonium	1.45	Kozak and Domba (2004)
Chlorure de dodecyl diméthyl(hexyloxyméthyl) ammonium	1.47	
Chlorure de dodecyl diméthyl(octyloxyméthyl) ammonium	1.49	
Chlorure de (decyloxyméthyl)dodecyl diméthylammonium	1.53	
Chlorure de dodecyldiméthyl(dodecyloxyméthyl) ammonium	1.56	
Chlorure de (benzyloxyméthyl)dodecyl diméthylammonium	1.41	
Chlorure d'octadecylammonium	2.18	Someya and Shibata (2004)
Chlorure de bis(2-hydroxyéthyl)laurylammonium	1.81	
Chlorure de diethyl[2(methacryloyloxy)éthyl] ammonium	1.36	
Chlorure de bis(2-hydroxyéthyl)lauryl(vinylbenzyl)ammonium	2.37	

Tableau 4 : Changement de la distance interfoliaire d_{001} de la MMT en fonction d'intercalant utilisé

Dans le cas des organo-argiles utilisées pour les nanocomposites polymères, le type de sel d'alkylammonium quaternaires influence l'affinité entre l'argile et le polymère. Pour les polymères apolaires comme le polypropylène et le polyéthylène, les minéraux argileux sont modifiées avec des halogénures de diméthylammonium dialkyle, tandis que pour les polymères polaires comme le polyamide les argiles sont modifiées avec un groupe halogénure d'alkyle benzylique diméthylammonium ou halogénure d'hydroxyéthylammonium alkyle.

Liu et Wu (2001) ont développé une nouvelle classe d'argile organophile qui avait un espace interfoliaire plus grand que les argiles modifiées par les alkylammonium. Premièrement, la montmorillonite sodique a été modifiée avec le bromure d'hexadécyle triméthylammonium pour donner une argile organophile avec une distance interfoliaire de 1,96 nm. Ensuite, cette argile organique a été co-intercalés avec l'époxypropyl méthacrylate augmentant ainsi l'espacement basale à 2.98 nm.

Cette argile organophile a été utilisée pour préparer des nanocomposites polypropylène.

Zhang et al. (2004a, b) ont intercalé des ions octadecylammonium et l'anhydride maléique dans la montmorillonite. Cette argile organophile a également été utilisée pour préparer des nanocomposites polypropylène.

Kwolek et al. (2003) ont utilisé une série homologue de bromure d'alkyle benzyl diméthylammonium, $[C_6H_5CH_2N(CH_3)_2R]Br$ (tableau 3), pour obtenir une organo- montmorillonite.

Tang et al. (2003) ont également préparé une montmorillonite organophile avec l'octadecylammonium et des sels d'hexadécyle triméthylammonium en solution aqueuse, pour être utilisé dans les nanocomposites polypropylène.

Kozak et Domba (2004) ont utilisé une série de chlorure de (alkyloxyméthyl) diméthyl dodécylammonium avec la formule générale $[C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2OR]Cl^-$ (tableau 3), pour modifier la montmorillonite sodique. Les organo-argiles étaient censées être utiles pour l'élimination des polluants environnementaux comme les pesticides, le phénol, etc, ou comme charge pour produire des nanocomposites.

Avec l'objectif de préparer de nouveaux nanocomposites à base de résine vinylester Someya et Shibata (2004) ont utilisé la montmorillonite modifiée avec l'octadecylammonium (ODA), le bis (2-hydroxyéthyl) laurylammonium (BHL-M), le diéthyl [2 (methacryloyloxy) éthyle] ammonium (DEM-M), et le chlorure de bis (2-hydroxyéthyl) lauryl (vinylbenzyle) ammonium (BHLV-M). **Le tableau 3** présente les distances intercalaires des argiles organophiles obtenues. Avec les argiles intercalées par l'ODA et BHL-M, un nanocomposite exfolié a été formé; alors que pour la montmorillonite modifiée avec le BHLV-M le nanocomposite possède une structure intercalée, et l'utilisation du DEM-M donne un matériau composite.

Burmistr et al. (2005) ont utilisé un polymère à base de sels d'ammonium quaternaires pour préparer des organo-bentonites. Les sels d'ammonium quaternaires polymériques ont été préparés par une réaction entre le dichloro-p-xylylene et des diamines. Ce sont des inhibiteurs efficaces contre la dégradation oxydative. Les organo-argiles obtenues présentent une distance intercalaire de 1.67 nm et elles ont été utilisées pour préparer des nanocomposites à base de polymères linéaires (polyamide, polystyrène et polypropylène).

Des travaux significatifs ont été effectués pour améliorer la stabilité thermique et la compatibilité des argiles, en utilisant de nouveaux tensioactifs comme le stibonium et le tropylium. Ces composés fournissent aux minéraux argileux, une bonne stabilité thermique et montrent une faible dégradation en dessous de 300° C (Zheng et al., 2006).

Zhang et al. (2005, 2006) ont préparé une argile organophile en intercalant un sel d'ammonium qui a été synthétisé selon une réaction engageant la triéthylamine, le chlorure de vinylbenzyle et un copolymère : lauryle acrylate. La distance interfoliaire de l'organo-argile obtenue est de 3.8 nm; et elle a été utilisée pour élaborer des nanocomposites du polyéthylène et du polypropylène.

Chigwada et al. (2006b) ont introduit un volumineux substituant : le 4-acétybiphényle sur le cation ammonium pour obtenir le sel de diméthyl hexadecyl phénylacétophénone ammonium (Figure 29), qui a été utilisé pour préparer un organo-montmorillonite ($d_{001} = 2.4$ nm); cette organo-argile peut être commodément préparée en quelques heures à température ambiante et avec un minimum de solvant; ce qui la rend potentiellement économique et pratique. Elle a été utilisée ensuite pour préparer des nanocomposites d'acrylonitrile-butadiène-styrène et polystyrène.

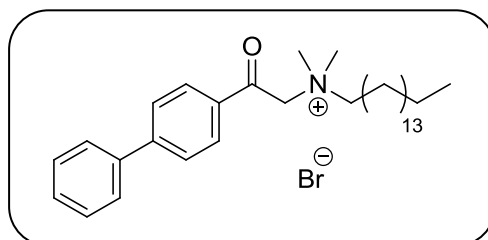
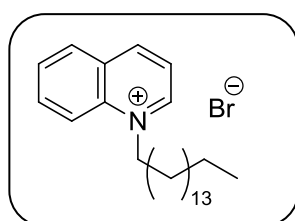
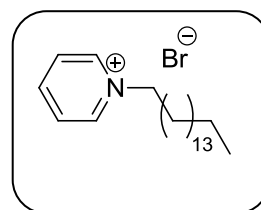


Figure 29 : Structure chimique du sel de diméthyl hexadecyl phénylacétophénone ammonium utilisé par Chigwada et al. (2006b).

Chigwada et al. (2006a) ont introduit les groupes quinoléine et pyridine sur le cation hexadecylammonium et obtenu des sels de quinolinium et de pyridinium (figure 30) qui ont été utilisés pour préparer des organo-montmorillonites avec des espaces interfoliaires de 1,8 nm et 2,0 nm, respectivement. Un petit changement dans le modificateur, c'est à dire, la pyridine remplacée par la quinoléine, entraîne des changements importants dans les propriétés des argiles organophiles.



a) Sel du quinolinium



b) Sel du pyridinium

Figure 30 : Structures Chimiques du a) sel de quinolinium et b) sel de pyridinium utilisés par Chigwada et al. (2006a).

Le Tableau 5 présente quelques exemples d'argiles naturelles commerciales organiquement modifiées produites par Southern Clay.

Nom commercial	Agent modifiant ou intercalant	d_{001} en nm
Cloisite 10A		1.92

	HT : ~65% C ₁₈ , ~30% C ₁₆ , ~5% C ₁₄	
Cloisite 20A	$\begin{array}{c} \text{HT} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^{\oplus}-\text{HT} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2.42
Cloisite 25A	$\begin{array}{c} \text{HT} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^{\oplus}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	1.86
Cloisite 30B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^{\oplus}-\text{HT} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	1.85

Tableau 5 : Exemples de quelques montmorillonites naturelles commerciales modifiées organiquement par échange cationique, HT = hydrogenated tallow . (Southern Clay Products, www.scprod.com)

c. Complexation des cations interfoliaires:

Une autre méthode pour rendre l'argile organophile est la complexation des cations des métaux de transition intercalés entre les feuillets de la montmorillonite pour former des complexes métalliques avec des ligands organiques appropriés. L'intercalation de la montmorillonite par des complexes métalliques a été très étudiée en raison de leurs propriétés uniques telles que la possibilité de fixation des sites catalytiques actifs et la fabrication de nanomatériaux de faibles dimensions avec de nouvelles surfaces fonctionnelles. (Pinnavaia, 1983; Ozin et Gil 1989)

L'intercalation de deux diimines, la 4,4'-bipyridine et le 1,2-di(4-pyridine) éthylène, dans les espaces intercalaires de la MMT-Co, MMT-Ni, MMT-Cu par la réaction solide-solide, a été étudiée par Khaorapapong et al. (2001). Le succès d'insertion de ces composés à travers la complexation des cations intercalaire (Co²⁺, Ni²⁺ et Cu²⁺) a été confirmé par la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et l'analyse élémentaire (CHN). (Khaorapapong et al., 2001).

Yao et al. (2002) ont rapporté l'utilisation des éthers couronnes et des cryptands, (Figure 20) pour modifier la MMT-Na et la MMT-K qui ont été utilisées, ensuite, pour préparer des nanocomposites polystyrène par polymérisation in-situ. La distance interfoliaire de la montmorillonite éther-couronne/potassium est augmentée à 1.8-1.9 nm et celle de la montmorillonite sodique à 1.5-1.7 nm.

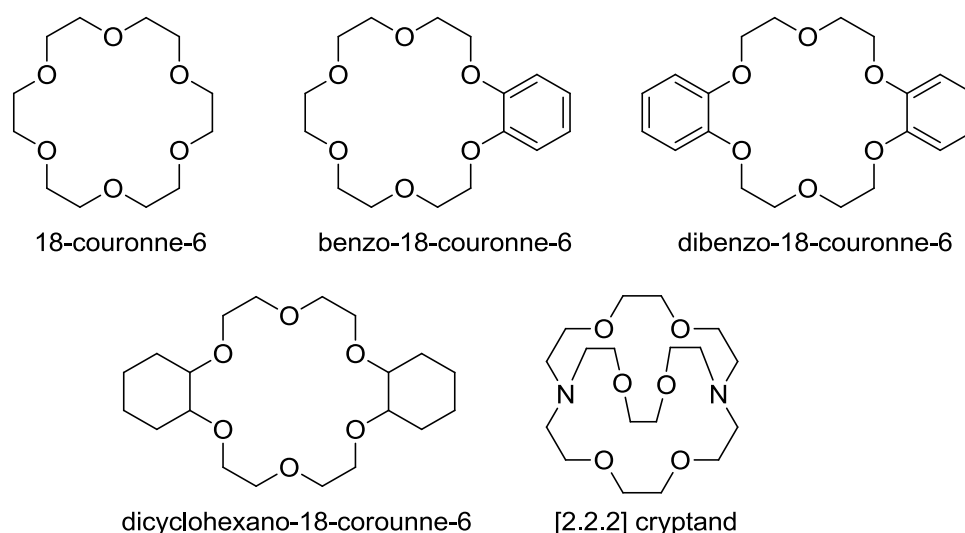


Figure 31 : Les structures des éthers couronnes et du cryptand.

N. Khaorapapong (2010) a intercalé la thiourée dans l'espace intercalaire de le MMT-Cu en utilisant la réaction solide-solide à température ambiante. L'insertion réussie a été prouvée par les données de diffraction des rayons X et les résultats spectroscopiques. La distance interfoliaire du composé obtenu est de 1,7 nm.

d. Modification par des polymères polaires, des ionomères ou des copolymères à blocs :

Le principe de ces types de modification est le même. Il consiste à utiliser des interactions attractives entre les phyllosilicates et le polymère sans utilisation des ions modifiants. Ces méthodes n'ont néanmoins été que peu développées dans la littérature en vue d'une introduction dans un autre polymère.

L'introduction d'un polymère polaire au sein des galeries de la montmorillonite pourrait faciliter par la suite l'introduction d'un autre polymère avec lequel il serait miscible. Nous allons prendre l'exemple du poly(oxyde d'éthylène) (ou PEO). Cependant d'autres polymères polaires ont été utilisés comme les poly(vinyl pyrrolidone) (ou PVP), poly(alcool de vinyle) (ou PVA), polyacrylamide ou polylactide (Zhiqui et al.,1998).

Les ionomères ont également été peu utilisés pour compatibiliser la montmorillonite. Néanmoins, on peut citer les travaux de Biasci et al. (1994) qui ont fait polymériser des monomères méthylméthacrylate avec des sels d'ammonium quaternaires porteurs de fonctions acrylate. Cette réaction permet de synthétiser un poly(méthylméthacrylate) porteur de groupement ammonium et de l'introduire dans les galeries interfoliaires de la montmorillonite gonflée par un mélange eau/acétonitrile.

Le même principe a été utilisé par Hoffmann et al. (2000) qui ont modifié une argile de synthèse par échange cationique avec du polystyrène ammonium fonctionnalisé. Cette charge organophile a ensuite été incorporée

dans du polystyrène par intercalation directe de polymère fondu et a permis d'obtenir des nanocomposites exfoliés.

Ces méthodes restent cependant marginales, car coûteuses et difficilement reproductibles à grande échelle, pour la compatibilisation des argiles en vue de leur introduction dans des polymères.

Il est possible, afin de compatibiliser la charge et la matrice, d'utiliser des copolymères à blocs comme l'ont fait Fischer et al. (1999). En effet, si ces copolymères possèdent à la fois une extrémité ou partie de chaîne «compatible» avec l'argile (PEO, Poly[acide méthacrylique], ou poly[2-vinyl pyridine] par exemple) et une autre compatible avec la matrice, il est possible d'améliorer la dispersion des feuillets au sein de la matrice. Fischer et al. procèdent à une pré-intercalation du copolymère à bloc dans la montmorillonite sodique, grâce aux interactions attractives entre le bloc polaire et la montmorillonite. En adaptant le bloc lipophile à la matrice, il est possible d'obtenir des nanocomposites exfoliés lorsque cette charge organophile est dispersée dans le polymère en mélangeant dans l'extrudeuse. L'obtention d'une morphologie exfoliée dépend des masses de chaque bloc.

III.6.2. Méthodes de modification covalentes :

a. Greffage d'organosilanes :

Le greffage d'organosilanes est une méthode très peu utilisée pour la modification des argiles, (Kornmann et al., 1998; Dai et al., 1999; Ogawa et al., 1998; Ke et al., 2000); cette modification est basée sur la formation de liaisons covalentes entre l'organosilane et les feuillets d'argile. En effet, Les groupements hydroxyles les plus accessibles situés sur les bords des feuillets réagissent avec les silanols pour former des liaisons siloxane.(Bergaya et al., 2006)

Le greffage est souvent réalisé sur des argiles préalablement modifiées par échange cationique. La surfacé destinée au greffage doit être activée soit par traitement acide ou par hydrolyse pour obtenir une densité de greffage élevée. (Duchet et al., 2000)

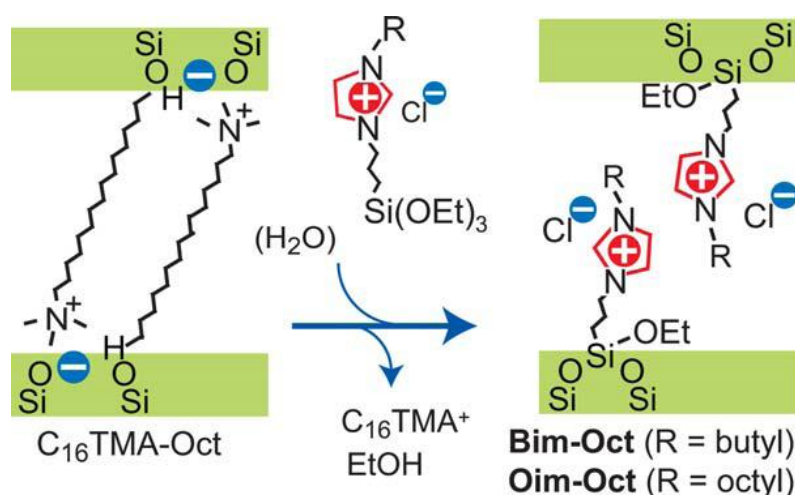


Figure 32 : Modification d'argile par la méthode du greffage d'organosilane.(Takahashi et al., 2010)

Nous avons rapporté sur **la figure 32** l'organophilisation d'argile par greffage des dérivés de chlorure de triéthoxysilulimidazolium (Takahashi et al., 2010). Les sels dialkylimidazolium sont bien connus comme liquides ioniques (Wasserscheid et al., 2008) et qui ont attiré un vif intérêt (solvants verts) (Sheldon, 2005). grâce a leur utilisation comme des conducteurs ioniques (Endres et al., 2008; Yoshio et al., 2006), et comme des solvants pour la synthèse et la catalyse. (Welton, 1999; Gordon et al., 1998). Le rendement du greffage peut être déterminé par spectroscopie Infrarouge, RMN du silicium ou par la mesure de l'énergie de surface. Dans l'exemple précédent (Figure 21) plus de 80% des groupes SiOH / SiO ont été silylés.

Les argiles modifiées par condensation des silanes sont très utilisées pour des applications environnementales (Blain et al., 2011; Celis et al., 2000; Mercier et Detellier, 1995)

b. Domaines d'application des argiles organophiles :

Les phyllosilicates modifiés par la méthode non-covalente sont applicables comme adsorbants des cations dans l'eau, des charges organiquement modifiées pour les nanocomposites, et des intermédiaires pour des silices mésoporeuses.

Les cations interfoliaires, tels que les métaux alcalins, dans les phyllosilicates peuvent être échangées avec différents cations inorganiques et organiques. Iler (Iler, 1964) a rapporté la réaction d'échange cationique des phyllosilicates avec des cations métalliques (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+} , et Cu^{2+}) et de cations hexadécyltriméthylammonium. Aujourd'hui, des silicates lamellaires sont utilisés comme adoucisseur d'eau en utilisant la propriété d'échange cationique pour les cations divalents dans l'eau (Coker et Rees, 1993; de Lucas et al., 2002). En outre, très récemment, il a été rapporté que la magadiite possède une adsorption sélective envers le Zn^{2+} à partir de l'eau de la mer (Ide et al., 2011).

Ogawa et al. ont étudié la photoluminescence de différents phyllosilicates (Kanemite, octosilicate, magadiite et kenyaïte) intercalés par Eu^{3+} (Ogawa et al., 2010).

L'application de la modification non-covalente pour ces objectifs sophistiqués est limitée en raison de l'incontrôlable localisation des espèces hôtes.

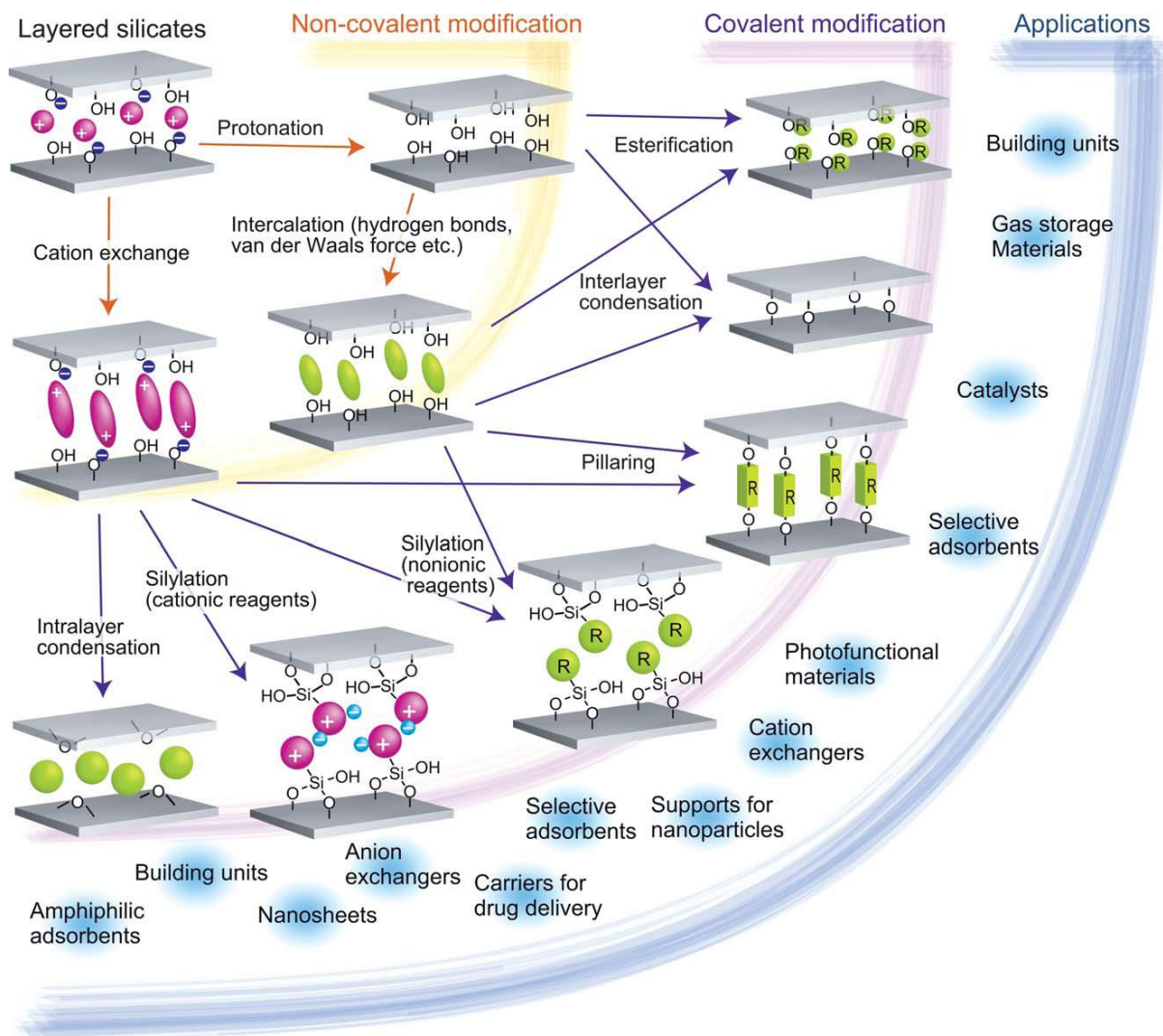


Figure 33 : La conception des matériaux phyllosilicates avec des modifications non-covalentes et covalentes et leurs applications

Durant notre étude, deux méthodes pour la modification de la montmorillonite vont être sélectionnées, l'échange cationique et la complexation des cations compensateurs (méthodes non covalentes).

c. Les Surfactants utilisés pour la modification de la montmorillonite:

Les études sur l'interaction entre les composés organiques et les minéraux argileux ont été menées depuis le début du XX siècle. La recherche sur l'intercalation de molécules organiques dans l'espace intercalaire d'argile

a commencé dans les années 1920, après l'introduction de la Diffraction des rayons X en 1913 (Merinska et al., 2002). Un des premiers articles était de Smith en 1934 sur les interactions avec la nicotine. Cependant, les propriétés d'adsorption des matières organiques par des minéraux argileux ont été connues dès la première utilisation d'argiles par l'homme d'environ 7000 avant JC (Lagaly, 1984).

La MMT a été traitée avec des tensioactifs comme l'ammonium, le sulfonium, le phosphonium, et l'imidazolium, afin d'en modifier les caractéristiques de surface et d'améliorer la compatibilité avec les polymères. La première génération de l'organo-MMT a été préparée en employant des tensioactifs d'ammonium.

Les tensioactifs d'ammonium utilisés dans les argiles disponibles dans le commerce intègrent généralement des chaînes aliphatiques courtes et les groupes hydroxyles et benzyles. Ils contiennent également au moins une chaîne aliphatique longue (C_{12} - C_{18}) pour provoquer l'expansion de la distance entre les couches d'argile. (Carastan et Demarquette, 2006; Chen et al., 2001a, 2001b; Chigwada et Wilkie, 2003; Ding et al, 2005, Dolgovskij et al, 2004, Dong et al, 2004, Essawy et al, 2004, Fan et al, 2002; Fu et Qutubuddin, 2005; Gilman et al., 2000; Han et al., 2003; Hwu et al., 2004; Kim et al., 2003; Lee et Kin, 2004; Lee et al., 2006; Lim et Park, 2000; Morgan et al., 2002; Okamoto et al., 2001; Sepehr et al., 2005; Shen et al., 2005; Sohn et al., 2003; Tanoue et al., 2004, 2005; Wu et al., 2004; Xie et al, 2003; Yurekli et al., 2004; Zeng et Lee, 2001; Zha et al., 2005).

Gieseking (1939) ont montré que le bleu de méthylène est très efficace dans le remplacement des cations intercalaires. Ces résultats suggèrent la possibilité d'utiliser des ions ammonium de type NH_3R^+ , $NH_2R_2^+$, NHR_3^+ et NR_4^+ pour mieux comprendre le mécanisme d'échange cationique dans l'argile. La montmorillonite, la beidellite et la nontronite ont été traitées avec des solutions de chlorhydrate ou d'iodhydrate de différentes amines; les minéraux argileux qui ont adsorbés les ions organiques, donnent lieu à une distance interfoliaire supérieure à celles de la même argile saturée par de petits cations tels que le calcium ou l'hydrogène.

MacEwan (1944) a rapporté que l'identification de la montmorillonite est notoirement difficile. Pour cette raison, il a développé une méthode claire basée sur l'intercalation du glycérol dans l'espace intercalaire de l'argile minérale. Il a observé que lorsque la montmorillonite a été traitée avec du glycérol, une intense réflexion de premier ordre a été obtenue à 1,77 nm, et la méthode est très appropriée pour l'identification.

Bradley (1945) a étudié le lien moléculaire entre la montmorillonite et des liquides organiques aliphatiques de di-et polyamines et les glycols, les polyglycols et les polyglycol-éthers. L'analyse des complexes montre que les amines sont actives par échange, tandis que la glycérol et le glycol entre dans l'espace intercalaire sans déplacer les cations.

D'autres études des interactions entre les minéraux argileux et les composés organiques ont été présentées par Theng (1974), Lagaly (1984), et Yariv et Cross (2002).

Hauser (1950) a décrit dans son brevet (US 2,531,427) les procédures d'obtention d'argiles qui gonflent et se dispersent en formant des gels dans des solvants organiques de la même façon qu'une montmorillonite sodique qui se gonfle dans l'eau.

Jordan est le premier qui a développé un groupe de recherche sur ces argiles organophiles (Beneke et Lagaly, 2002) et il a publié des articles importants sur leurs propriétés (Jordan, 1949; Jordan et al., 1950; Jordan, 1954).

Jordan (1949) a étudié certains des facteurs impliqués dans le gonflement des argiles et leur conversion d'une argile hydrophile en hydrophobe. Des bentonites organophiles ont été préparées par la réaction de la bentonite avec différents sels d'ammonium aliphatiques. Le gonflement de l'argile a été étudié dans plusieurs solvants organiques et dans des mélanges de solvants. Jordan a conclu que le degré de solvation dépend au moins de trois facteurs:

1) le revêtement de la surface des particules d'argile par la matière organique, 2) le degré de saturation de la capacité d'échange de l'argile par les cations organiques et 3) la nature du solvant organique.

Actuellement, une application importante des organo-argiles est dans les nanocomposites polymères. Les organo-argiles sont les nanomatériaux commerciaux, les plus dominants pour préparer des nanocomposites à matrice polymères, ils représentent près de 70% du volume utilisé (Markarian, 2005).

D'autres intercalants ont été utilisés à base de pyridinium (Tseng et al., 2002a; Yei et al., 2004, 2005), d'alkyl amines (Li and Ishida, 2003, 2005; Vaia et al., 1994; Zhao et Samulski, 2006) ou d'alkyl carbazoles (Chigwada et al., 2005). D'autres ammoniums contenant des siloxanes (Zhao et Samulski, 2006) des groupes réactifs (Bourbigota et al., 2003; Fu et Qutubuddin, 2000, 2005; Ren et al., 2000; Su et Wilkie, 2003), des groupes oxyéthyle (Zhang et al., 2003) ou des initiateurs pour des réactions de polymérisation (Fan et al., 2003a; Jeong et al., 2006; Vyazovkin et al., 2004; Uthirakumar et al., 2005; Zhao et al., 2004,). Plusieurs oligomères de styrène (Beyer et al., 2002; Fan et al., 2003b; Hoffman et al., 2000; Kurian et al., 2004; Sepehr et al., 2005; Zheng et Wilkie, 2003a; Zheng et al., 2006) butadiène (Su et al., 2004a), propylène (Burmistr et al., 2005; Gilman et al., 2000; Okamoto et al., 2000), ou des groupes siloxane (Maiti, 2003) ont été utilisés pour la modification d'argile.

Des surfactants plus complexes ont été employés comme le silsesquioxane (Yei et al., 2004a), cyclodextrine (Yei et al., 2004b), phenylacetophenone (Chigwada et al., 2006b) ou des complexes zwitterioniques (Li et al., 2005).

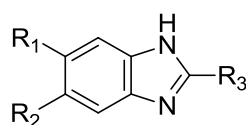
Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux cations dérivés de benzimidazole et de thiabenzimidazole, par voie conventionnelle et par micro-onde.

D'après la littérature, ces deux familles de molécules ont été peu utilisées pour la modification des argiles. Notre but sera donc de les utiliser comme intercalants pour préparer une nouvelle série d'organo-montmorillonites plus stables thermiquement et qui possède une large distance interfoliaire qui facilitera par la suite son exfoliation dans une matrice polymère.

IV. Le benzimidazole et le thiabenzimidazole:

IV.1. Benzimidazole :

La structure de base des benzimidazoles est un bicyclic correspondant à la fusion d'un noyau benzénique et d'un hétérocycle (figure 34). Les substitutions fixés en position R₁ et R₂ de cette structure permettent d'obtenir les différents composés de cette famille (Towsend et al., 1990).



Benzimidazole

Figure 34 : noyau benzimidazole

La découverte du 5,6-diméthyl-1-(RD-ribofuranosyl) benzimidazole, partie intégrante de la structure chimique de la vitamine B₁₂, a suscité un intérêt considérable dans le domaine des nucléosides de type benzimidazole et nucléotides (Bonnett , 1963; Hill et al., 1969). Le benzimidazole et ses dérivés sont largement utilisés dans la recherche de nouveaux médicaments (Craig et al.1999; Gudmundsson et al., 2000; Trivedi et al., 2006; Townsend et Revankav, 1970; Kim et al., 1996; Khalafi-Nezhad et al., 2005).

Les benzimidazoles sont généralement synthétisés par condensation de l'o-phénylènediamine avec différents acides carboxyliques (Sluka et al., 1981) (schéma 1).

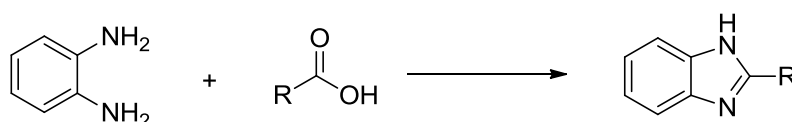


Schéma 1 : synthèse de benzimidazoles à partir des acides carboxyliques

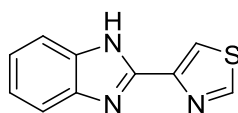
Les dérivés de l'o-phénylènediamine peuvent être traités avec des benzaldéhydes, suivie par une cyclisation de la base de Schiff intermédiaire en présence de différents oxydants tels que le nitrobenzène (Sluka et al., 1981; Khairy et Hammad, 1978), la 2,3-dichloro-5 ,6-dicyano-benzoquinone 1,4 (Eynde et al., 1995), le benzofuroxane (Patzold et al., 1992), et le MnO_2 (Khairy et Hammad, 1978).

Les molécules contenant le noyau benzimidazole sont connues par leur activités antiarythmiques, antihistaminiques, anti-ulcéreux, anti-cancéreux, inotropes, anti-fongiques, antihelminthiques, et antiviraux (Blettner et al., 1999; Chi et Sun, 2000; Yeh et Sun, 1999a; 1999b; Tumelty et al., 1998; Mayer et al., 1998).

Il est à noter que l'intérêt dans la synthèse et la caractérisation des complexes de métaux de transition des ligands benzimidazoles a été stimulé à la suite de la mise en évidence de leurs propriétés biologiques et pharmacologiques (Rajan et al., 1996; Garcia-Lozano et al., 1996; Cardwell et al., 1997; Gable et al., 1996; Piguet et al., 1989; Aminabhavi et al., 1986).

IV.2. Thiabendazole :

Le thiabendazole (Tbz) est un dérivé du benzimidazole substitué en position 2 par un groupement thiazole (Figure 35).



Le Thiabendazole

Figure 35 : structure chimique du thiabendazole (Tbz)

Le thiabendazole ou 2-(4-thiazolyl)benzimidazole est une substance fongicide utilisée pour prévenir l'apparition de maladies à moisissure comme la rouille chez certaines espèces végétales. Il a aussi des propriétés parasitocides et permet de traiter des maladies comme l'ascaridiose, l'anguillulose, etc. (spectre d'activité un peu comparable à celui de l'ivermectine). Il est donc utilisé en agriculture et en pharmacie (parmi d'autres antihelminthiques benzimidazoliques) mais également comme additif alimentaire (E233). D'une façon générale, il est autorisé internationalement pour le traitement de surface des fruits ou des légumes, comme les bananes pour leur assurer une certaine fraîcheur, ou les agrumes (citrons, oranges, etc.) mélangé aux cires appliquées à leur surface. Sa découverte a été rapportée par Brown et al., (1961).

Deux différentes méthodes sont possibles pour la synthèse du thiabendazole (Roth et Beisswenger, 1988) :

Il peut être obtenu par une condensation de l'o-phénylènediamine avec l'acide thiazole-4-carboxylique dans un milieu acide.

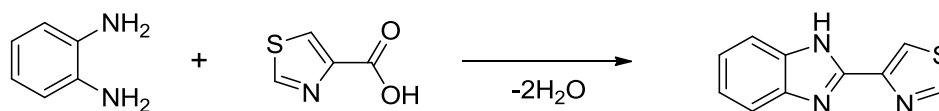


Schéma 3 : synthèse du thiabendazole par la méthode de Phillips

Le second procédé implique la réaction du 4-cyanothiazole avec l'aniline dans l'acide chlorhydrique; ce qui conduit à la formation de l'amidine correspondante qui, sous traitement à l'hypochlorite, se cyclise, via un composé intermédiaire N-chloro, pour donner le thiabendazole

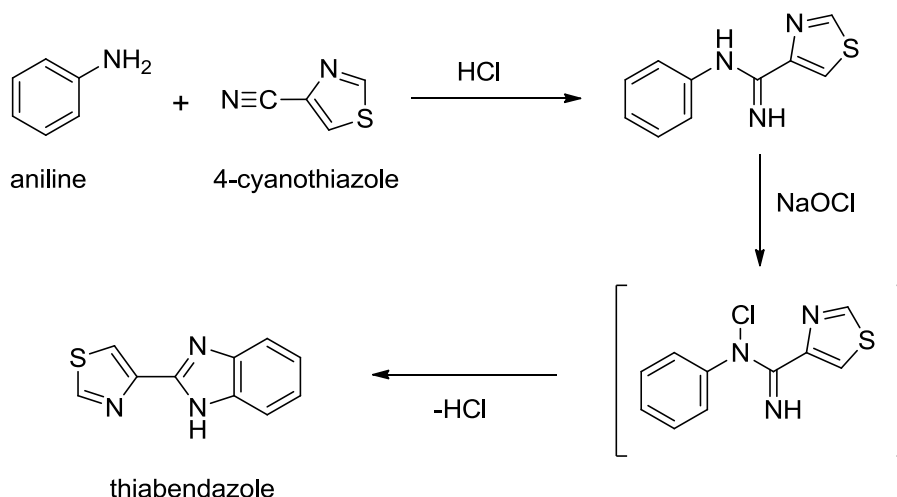


Schéma 4 : synthèse du thiabendazole en utilisant le 4-cyanothiazole

Plusieurs chercheurs ont étudié également les composés de complexation des métaux de transition par le thiabendazole (Werner, 1979;. Kowala et al, 1971). Ils ont rapporté que le ligand coordonne avec les ions métalliques à travers les atomes d'azote sp^2 thiazolique et benzimidazolique (Yan-Jua et Guang-Ganga, 2009). Les caractérisations spectrales, les propriétés physiques, chimiques et biologiques de quelques complexes thiabendazole ont été étudiées (Wisniewski et al, 2001;.. Grévy et al, 2002;. Devereux et al, 2004, 2007). Peu de travaux ont été consacrés à l'étude de l'intercalation de la montmorillonite par des complexes organiques et à la complexation in-situ des galeries de la montmorillonite (Szilágyi et al, 2005;. Malferrari et al, 2006;. Šnircová et al, 2009;. Khaorapapong, 2010)

Marius C. et al. ont préparé des nanocomposites de polystyrène (PS), acrylonitrile-butadiène-styrène copolymère (ABS) avec deux nouveaux tensioactifs homologues aux sels de benzimidazolium, utilisés comme agents de modifications organiques pour les argiles (Marius et al. 2007).

V. Applications industrielles de nanocomposites à base d'argile

Malgré les nombreux travaux effectués sur les nanocomposites au niveau de la recherche, leurs applications restent encore restreintes à l'échelle industrielle. Certaines applications accélèrent la transition notamment dans l'automobile, l'emballage ou la tenue au feu. Les matériaux les plus utilisés dans ces applications sont des nanocomposites à matrice polymère (Hay et Shaw, 2000)

Par ailleurs, les nanocharges les plus utilisées sont les argiles naturelles, car elles sont très abondantes dans la nature et facilement accessibles, on les trouve incorporées dans divers produits d'utilisation quotidienne comme les peintures, cosmétiques et produits pharmaceutiques. Elles sont, par conséquent, déjà approuvées par l'U.S. Food and Drug Administration (FDA). De plus, les faibles quantités de particules d'argile (1 à 10% en masse) nécessaires dans les nanocomposites n'impliquent pas ou peu de changement de fabrication du composite à base de polymères.

Les paragraphes suivants décrivent quelques propriétés des matériaux nanocomposites à base d'argile.

V.1. Propriétés structurales :

Toyota (Fukushima et al., 1988; Usuki et al., 1993) est l'un des pionniers pour les nanocomposites notamment pour des applications structurales dans l'automobile. L'ajout de 5% en masse de feuillets d'argile permet d'obtenir, voire d'améliorer, des propriétés qui sont généralement celles de matrices chargées à plus de 30% en masse de talc ou de fibres de verre. La problématique principale est d'avoir un matériau combinant à la fois rigidité et propriétés mécaniques tout en étant plus léger. Les matériaux nanocomposites répondent à ce cahier de charges et participent à la diminution de la masse du véhicule, à propriétés équivalentes, donc à la diminution de sa consommation, mais aussi à la limitation des quantités de matières utilisées et ainsi permettent d'obtenir un impact positif sur le recyclage.

General Motors Corporation (GM) a franchi le pas de la recherche à la production (New material..., 2001) et poursuit son effort pour intégrer des nanocomposites dans des produits de grande série. La première application commerciale a été introduite dans des marches-pieds pour les modèles 2002 des vans GMC Safari et Chevrolet Astro: En effet, le nanocomposite à base d'argile et d'oléfine thermoplastique (TPO) est à la fois plus léger et rigide, moins fragile à basse température et plus recyclable (car il y a moins d'additifs dans le plastique). Grâce au volume de production, le coût du nanocomposite, plus cher initialement, est équivalent à celui des composites TPO traditionnels car la quantité de matériaux utilisés est plus faible et qu'aucun nouvel

outil n'est requis pour mouler les pièces. Cette première tentative a été le fruit d'une coopération entre le centre de R&D GM (Warren, Michigan) qui a contribué à la partie recherche, Basell, fournisseur de résines plastiques, qui a développé la technologie nécessaire à l'industrialisation, Southern Clay Products (Texas) fournisseur de l'argile pure (smectite) et Blackhawk Automotive Plastics (Ohio) qui a moulé les marches-pieds. Cette première application de pièces automobiles a ouvert la voie à d'autres applications plus ambitieuses en terme de quantité. GM a utilisé des nanocomposites sur les baguettes de protection latérale (Nanocomposites used in GM's..., 2004) de l'une de ses voitures les plus vendues (Chevrolet Impala modèle 2004). Ces dernières sont 7% plus légères et présentent un meilleur état de surface, tout en étant plus facilement recyclables. Au total, GM consomme 245 tonnes de nanocomposites par an notamment à base d'oléfine.

V.2. Propriétés de barrière :

Récemment, de nombreuses recherches axées sur les propriétés de barrière aux gaz des matériaux composites argile-polymère. En effet, Les lamelles de l'argile ont été considérées comme une barrière naturelle imperméable à l'eau et aux gaz. La dispersion d'une petite quantité d'argile dans une matrice polymère rend le chemin de diffusion d'un pénétrant à traverser le nanocomposites tortueuse (figure 31), améliorant ainsi les propriétés de barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz (Liang et al., 2008; Tiwari et al., 2008).

La quantité d'argile incorporée dans les polymères et le rapport de forme des renforts contribue à l'amélioration des propriétés de barrière.

Plusieurs études ont rapporté l'amélioration de la propriété barrière aux gaz, des matériaux polymère, comme le styrène-butadiène, le nitrile-butadiène et le caoutchouc naturel en incorporant des nanoparticules de montmorillonite modifiée. (Gorrasi, et al., 2003; Lu et Mai, 2007; Luet al., 2007; Liang et al., 2008; Shi et al., 2007).

Lan et al. (Lan et al., 1995) ont rapporté une étude sur la perméabilité au dioxyde de carbone dans le cas de polyimides partiellement exfoliés. Le rapport de la perméabilité du nanocomposite à la perméabilité de la matrice pure, diminue de manière importante dès que le taux de charge augmente, pour des valeurs faibles, inférieures à 2 % en masse. L'effet sur la perméabilité à l'eau, (Yano et al., 1997) dans le cas de polyimides, est similaire à celui discuté précédemment. L'utilisation d'argiles modifiées, à facteurs de forme (rapport entre la longueur et l'épaisseur d'un feuillet d'argile) variables, permet d'obtenir des systèmes ayant une dispersion plus ou moins fine pour un taux de charge de 2 % en masse. Les résultats montrent que meilleure est la dispersion, meilleure sera l'imperméabilité.

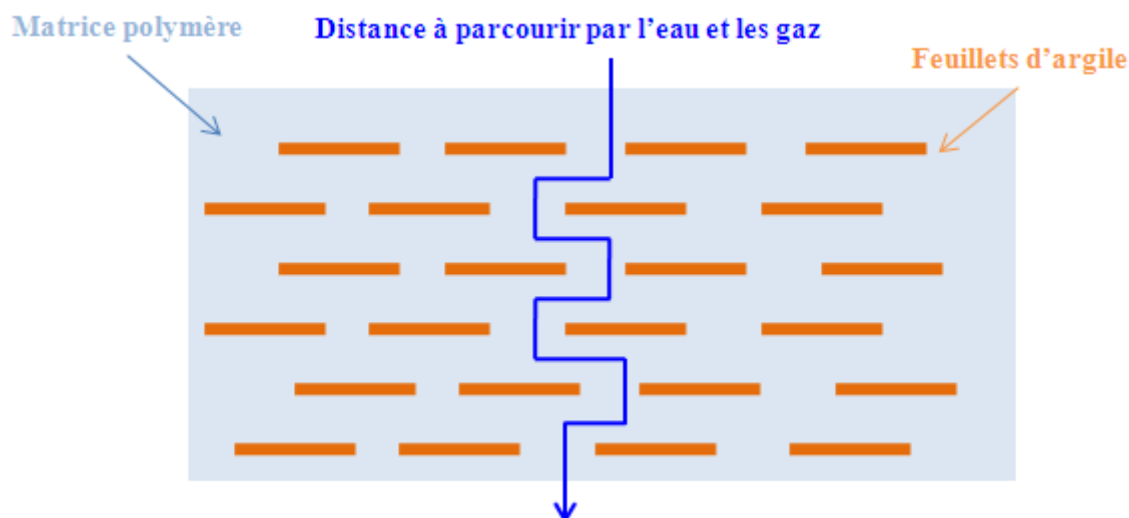


Figure 35 : Tortuosité du chemin de diffusion

Triton Systems (www.tritonsys.com) (Chelmsford, Massachusetts) et l'US Army ont développé des emballages non réfrigérés, capables de garantir une durée de conservation de la nourriture beaucoup plus grande.

Masoud Frounchi et al. (Frounchi et al., 2006) ont montré que les plaquettes de la montmorillonite organophile joue un rôle dominant dans l'amélioration de la propriété barrière du mélange PP/PDMS.

La société InMat Incorporation (www.InMat.com) (New Jersey) a développé plusieurs applications de barrière pour des revêtements nanocomposites notamment dans des balles de tennis (www.azom.com/details.asp?ArticleID=1665, Tennis Balls with improved property retention thanks to nanocomposite coating) pour conserver une pression interne sur une plus grande durée. Cette société a également étendu le concept de barrière aux liquides et hydrocarbures et collabore avec l'U.S. Army Soldier Systems Center (www.nanoelectronicsplanet.com) (Natick, Massachusetts) pour développer, à partir de nanocomposites élastomères, des gants de protection présentant une meilleure résistance aux flammes et aux hydrocarbures.

Vítor D. Alves et al. (Alves, et al., 2010) ont rapporté l'augmentation des propriétés barrières à la vapeur d'eau et de gaz (CO_2 et O_2) d'une matrice polymère composé par le kappa-carraghénane et la pectine (66,7% de kappa-carraghénane), avec l'inclusion de paillettes de mica.

La capacité de réduire la transmission de solvant à travers les polymères comme les polyamides, peut être utilisée dans des réservoirs à combustible et à carburant (De Bievre and Nakamura of UBE Industries) (De Bièvre et Nakamura, 2002). On peut ainsi diminuer les émissions d'hydrocarbures des réservoirs. Cette même société a également trouvé une application concrète plutôt insolite dans la dispersion d'herbicide dans les

systèmes souterrains d'irrigation (Firms lay financial foundation..., 2002): grâce à l'ajout d'argile, l'herbicide qui est contenu à l'intérieur même des tuyaux plastiques et qui empêche les racines de s'accrocher, est diffusé beaucoup plus lentement, augmentant ainsi la durée d'utilisation du dispositif.

Une autre application est le remplacement de la couche EVOH (éthylène alcool vinylique) utilisé généralement dans les flacons de Ketchup (Thallinger, remplacement de la couche EVOH..., 2004). Le nouveau polymère utilisé est le polyamide MXD6 associé à des argiles organophiles. Grâce aux nanocharges, la barrière à l'oxygène est améliorée de 80% comparée à celle du MXD6.

V.3. Réduction de l'inflammabilité :

La réduction de l'inflammabilité (Vovelle et Delfau, 1997; Bourbigot et al. ; 2006) est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques et de commodité dans de nombreuses applications, plus particulièrement dans le domaine du bâtiment et dans le transport. L'addition de produits anti-feu classiques halogénés représente un surcoût important et ne répond plus aux normes internationales environnementales. C'est pourquoi, depuis qu'il a été prouvé que les matrices polymères à renfort de feuillets d'argile présentaient une amélioration non négligeable de la résistance au feu, de nombreux programmes de recherche ont été initiés. **(figure 36)**

Des consortiums de recherche pour explorer le potentiel des nanocomposites pour réduire l'inflammabilité des thermoplastiques se sont formés comme par exemple au National Institute of Standards et Technology (NIST, Gaithersburg) (www.nist.gov) et regroupent des scientifiques du gouvernement et de l'industrie.

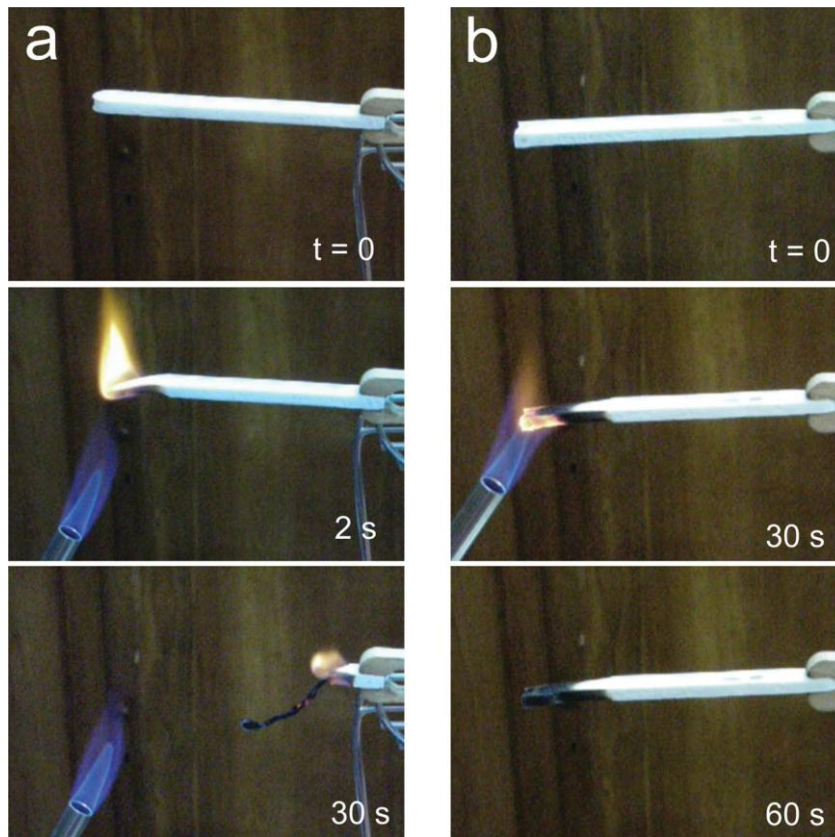


Figure 36 : Tests comparatifs de résistance au feu entre un biopolymère et un bionanocomposite montrant l'effet de l'argile sur le comportement de la mousse comme un matériel auto-extinguible. (Darder et al., 2011)

Les propriétés de résistance au feu sont généralement évaluées par la méthode du calorimètre à cône (Babraukas et Peacock, 1992). Les paramètres mesurés sont le taux de chaleur libérée (HRR : Heat Rate Release), la chaleur de combustion (Hc), la production de monoxyde de carbone et de fumée (SEA : Specific Extinction Area). Le taux de la chaleur libérée, et plus particulièrement son maximum, est le paramètre significatif de la résistance au feu.

Le caractère ignifuge des polymères est classiquement amélioré de deux façons :

- utilisation d'un polymère ignifuge intrinsèque comme le PVC (Polychlorure de vinyle) ou les fluoropolymères;
- utilisation de produits ignifuges comme le trihydrate d'aluminium, l'hydroxyde de magnésium ou des composants organiques bromés. Certains de ces produits nécessitent de forts taux de charge, jusqu'à 60% en masse, impliquant une forte densité du composite, une mauvaise flexibilité, des difficultés de mise en forme, de faibles propriétés mécaniques. Par ailleurs, l'utilisation de composés bromés devient très limitée du fait de leur toxicité.

Le fabricant de polymères Gitto et d'argile Nanocor ont développé un programme d'incorporation de nanoparticules d'argile améliorant l'inflammabilité de divers plastiques notamment les polyoléfines largement utilisés dans des applications industrielles (Nanocor and Gitto team up on nanocomposites..., 2002).

V.4. Conclusion

Dans le domaine de recherche sur les matériaux, l'élaboration de nanocomposites polymères se révèle être une activité de recherche multidisciplinaire dont les résultats pourraient élargir le champ d'application des polymères.

Par rapport aux composites conventionnels, ces nanocomposites présentent des améliorations quant à leurs propriétés mécaniques, thermiques, électriques et barrières. En outre, ils peuvent réduire de manière importante le niveau d'inflammabilité et conserver la transparence de la matrice polymère.

Ces caractéristiques intéressantes laissent déjà entrevoir plusieurs applications industrielles prometteuses pour les nanocomposites polymères:

- ✓ Automobile (réservoirs d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs et extérieurs);
- ✓ Construction (sections d'édifices et panneaux structurels);
- ✓ Aérospatial (panneaux ignifuges et composants haute performance);
- ✓ Électricité et électronique (composantes électriques et cartes de circuits imprimés);
- ✓ Emballage alimentaire (contenants et pellicules), etc....

Références

A

- Airolidi C., Monteiro O.A.C., **(2000)** Journal of Applied Polymer Science, 77, 797 .
- Akyüz, S., Akyüz, T., **(2003)** J. Mol. Struct. 651–653, 205.
- Akelah A., Moet A., **(1996)** J. Mater. Sci., 31, 3589.
- Alexandre M., Dubois P., **(2000)** Mater. Sci. Eng., 28,1.
- Alves V. D., Costa N., Coelho I. M., **(2010)** Carbohydrate Polymers, 79, 269.
- Aminabhavi T. M., Biradar N. S., Patil S. B., Hoffman D. E., **(1986)** Inorg. Chim. Acta, 125, 125.
- Angles, M., Dufresne, A., **(2000)** Macromolecules 33,8344.
- Anthonsen M. W., Varum K. M., Smidsrod O., **(1993)** Carbohydrate Polymers, 22, 193.
- Antonietti M., Kuang D., Smarsly B., Xhou Y., **(2004)** Angew. Chem., Int. Ed., , 43, 4988.
- Araújo S.S., Andrade D.L.A.C.S., Carvalho L.H., Gomes A.S., Silva S.M.L., **(2005)** Plástico Industrial, 104.
- Arroyo M., López-Manchado M.A., Herrero B., **(2003)** Polymer 44, 2447.
- Awad W. H., Gilman J. W., Nydena M., Harris R. H., Sutto Jr. T. E., Callahan J., Trulove P. C., DeLong H. C., Fox D. M., **(2004)** Thermochimica Acta 409, 3.
- Ayers M.R. and Hunt A.J., **(2001)** Journal of Non-Crystalline Solids, 285, 123.

B

- Babraukas V., Peacock R.D., **(1992)** Fire Safety Journal, 18, 255.
- Bateman S.A., Dean K.M., Simons R., **(2007)** Polymer, 48 (8), 2231.
- Beall, G.W., Goss M., **(2004)** Appl. Clay Sci. 27, 179.
- Beneke K., Lagaly G., **(2002)** European Clay Group Association Newsletter, 5, 57.
- Ben Rhaïem H., Tessier D., Pons C. H., **(1986)** Clay Minerals 21, 9.
- Bergaya F., Theng B. K. G., Lagaly G., **(2006)** Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science, Chapter 1, Elsevier.
- Beyer F., Tan N., Dasgupta A., Galván M., **(2002)** Chem. Mater., 14,2983.
- Blain P., Wayde N.M., Ray L.F., **(2011)** Applied Surface Science, 257, 5552.
- Blettner C. G., König W. A. Rührter G., Stenzel W., Schotten T., **(1999)** Synlett, 307.
- Biasci L., Aglietto M., Ruggeri G., Ciardelli F., **(1994)** polymer, , 35, 15, 3296.

- Billingham J., Breen C., Yarwood J., **(1997)** *Vibr. Spectrosc.*, 14, 19.
- Bonnett R., **(1963)** *Chem. Rev.*, 63, 573.
- Bourbigota S., Vanderhart D., Gilman J., Awad W., Davis R., Morgan A., Wilkie C., **(2003)** *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 41, 3188.
- Bourbigot S., Delobel R., Duquesne S., **(2006)** *Comportement au feu des composites AM 5 330, techniques de l'ingénieur, « Plastiques et composites ».*
- Bradley W.F., **(1945)** *J. Am. Chem. Soc.* 67, 975.
- Breakwell K.I., Homer J., Lawrence M.A.M., McWhinnie W.R., **(1995)** *Polyedron* 14, 2511.
- Brown H. DK., Matzuk A.R., Ilvus I. R., Peterson L.H., Harris S. A., Sarett L.H., Edgerton J.R., Yaktis J.J., Campell W.C., Cuckler A.C., **(1961)** *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1764.
- Burmistr M.V., Sukhy K.M., Shilov V.V., Pissis P., Spanoudaki A., Sukha I.V., Tomilo V.I., Gonza Y.P., **(2005)** *Polymer* 46, 12226.
- Burnside S.D., Giannelis E.P., **(1995)** *Chem. Mater.*, 7, 1597.
- C**
- Carastan D., Demarquette N., **(2006)** *Macromol. Symp.*, 233, 152.
- Cardwell T. J., Edwards A. J., Hartshorn R. M., Holmes R. J., McFadyan W. D., **(1997)** *Aust. J. Chem.*, 50, 1009.
- Celis R., Hermosin M.C., Cornejo J., **(2000)** *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4593.
- Chandy T., Mooradian D. L., Rao G. H. R., **(1998)** *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 2143.
- Chang, J.-H., An, Y.V., Cho, D., Giannelis, E.P., **(2003)** *Polymer* 44, 3715.
- Chattopadhyay D.K., Raju K.V.S.N., **(2007)** *Prog. Polym. Sci.*, 32, 352.
- Chen G., Liu S., Chen S., Qi Z., **(2001)** *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 1189.
- Chen C., Ma Y., Qi Z., **(2001)** *Scripta Mater.*, 44, 125.
- Chi Y. C., Sun C.M., **(2000)** *Synlett*, 591.
- Chigwada G., Wilkie C., **(2003)** *Polym. Degrad. Stab.*, 80, 551.
- Chigwada G., Jash P., Jiang D., Wilkie C., **(2005)** *Polym. Degrad. Stab.*, 88, 382.
- Chigwada G., Wang D.D., Wilkie C.A., **(2006a)** *Polym. Degrad. Stab.* 91, 848.
- Chigwada G., Wang D.D., Jiang D.D., Wilkie C.A., **(2006b)** *Polym. Degrad. Stab.* 91, 755.
- Claudio Airoidi, Oyrton A.C., Monteiro J., **(2000)** *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 797.
- Coker E. N and Rees L. V. C., **(1993)** *J. Mater. Chem.*, 3, 523.

Craig W. A., LeSueur B. W., Skibo E. B., (1999) *J. Med. Chem.*, 42, 3324.

D

Dai J. C., Huang J. T., (1999) *Appl. Clay Sci.*, 15, 51.

Damour A. A., Salvétat D., (1847) *Ann. Chim. Phys. Ser.*, 21, 376.

Darder M., Aranda P., Ferrer M. L., Gutiérrez M. C., del Monte F., Ruiz-Hitzky E., (2011) *Adv. Mater.*, 44, 5262.

Davis J. H., Fox P. A., (2003) *Chem. Commun.*, 1209.

De Bièvre B., Nakamura, (2002) "Polyamide Nanoclay Hybrids at UBE". *Nanocomposites*, Conference Paper, January.

Decker C., (1993) *Chimia*, 47, 378.

Decker C., Keller L., Zahouily K., Benfarhi S., (2005) *Polymer*, 46, 6640.

Del Sesto R. E., McCleskey T. M., Macomber C., Otta K. C., AKoppisch. T., Baker G. A., Burrell A. K., (2009) *Thermochimica Acta* 491, 118.

de Lucas A., Rodríguez L., Lobato J., Sánchez P. S., *Chem. Eng. Sci.*, (2002), 57, 479.

Desbrières J., Martinez C., Rinaudo M., (1996) *Macromolecules*, 19, 21.

Devereux, M., McCann, M., others, (2004) *J. Inorg. Biochem.* 98, 1023.

Devereux, M., O Shea, D., Kellett, A., McCann, M., Walsh, M., Egan, D., Deegan, C., Kędziora, K., Rosair, G., Müller-Bunz, H., (2007) *J. Inorg. Biochem.* 101, 881.

Doh J.G., Cho I., (1998) *Polym. Bull.*, 41, 511.

Dolgovskij M., Lortie F., Macosko C. (2004). Effects of Stress on the Exfoliation of Polystyrene Nanocomposites, ANTEC- SPE 1336-1340.

Dong Z., Liu Z., Zhang J., Han B., Sun D., Wang Y., Huang Y., (2004) *J. Appl. Polym. Sci.*, 94,1194.

Didier G., (1972) "Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision," Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon.

Ding C., Guo B., He H., Jia D., Hong H., (2005) *Eur. Polym. J.*, 41,1781.

Duchet J., Gerard J. F., Chapel J. P., Chebert B., (2000) *J. Adhes. Sci. Technol.*, 5, 691. Dupont J., de Souza R. F., Saurez P. A. Z., (2002) *Chem. Rev.*, 102, 3667.

E

Egloffstein T. A., (2001) *Geotextiles and Geomembranes*, 19, 427.

Endres F., MacFarlane D., Abbott A., (2008) *Electrodeposition from Ionic Liquids*, WILEY-VCH, Weinheim. Eslinger E., Peaver D., (1988) *Clay minerals for petroleum geologist and engineers*, SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA.

Essawy H., Badran A., Youssef A., El-Hakim A., (2004) *Macromol. Chem. Phys.*, 205,2366.

Eynde J. J. V., Delfosse F., Lor P., Haverbeke Y. V., (1995) *Tetrahedron*, 51, 5813.

F

- Fan J., Liu S., Chen G., Qi Z., **(2002)** J. Appl. Polym. Sci., 83, 66.
- Fan X., Xia C., Advincula R., **(2003)** Langmuir, 19, 4381.
- Fan X., Xia R., Advincula R., **(2003)** Colloids Surf. A, 219,75.
- Faisandier K., **(1997)** Analyse multi-échelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement. Thèse de l'Université d'Orléans.
- Favre A., Lagaly G., **(1991)** Clay Miner. 26, 19.
- Firms lay financial foundation resting on nanoclay composites, E. Gardner, Small times, Avril **(2002)**, <http://www.smalltimes.com>
- Fischer H. R., Gielgens L. H., Koster T. P. M., **(1999)** Acta. Polym., , 50, 122.
- Fripiat J., Cases J., François M. and Letellier M., **(1982)** Journal of Colloid and Interface Science, 89, 378.
- Fu X., Qutubuddin S., **(2005)** J. Colloid Interface Sci., 283,373.
- Fu X., Qutubuddin S., **(2000)** Mater. Lett. 42, 12.
- Fukushima Y., Okada A., Kawasumi M., Kurauchi T., Kamigaito O., **(1988)** Clay Miner., 23, 27.

G

- Gable R. W., Hartshorn R. M., McFadyen W. D., Nunno L., **(1996)** Aust. J. Chem., 49, 625.
- Garcia-Lozano J., Server-Carrio J., Coret E., Folgado J. V., Escriva E., Ballesteros R., **(1996)** Inorg. Chim. Acta, 245, 75.
- Gherardi B., **(1998)** Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique, Thèse Université d'Orléans.
- Gieseking J.E., **(1939)** Soil Sci. 47, 1.
- Gilman J., Jackson C., Morgan A., Harris R., Manias E., Giannelis E., Wuthenow M., Hilton D., Phillips S., **(2000)** Chem. Mater., 12,1866-1873.
- Glaeser R. **(1953)** Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. Thèse de doctorat d'état de Université Paris VI.
- Gläsel H.J., Bauer F., Hartmann E., Mehnert R., Möbus H., Ptatschek V., **(2003)** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 208, 303.
- Gorassi G., Tortora M., Vittoria V., Kaempfer D., Mülhaupt R., **(2003)** Polymer 44, 3679.
- Gordon C. M., Holbrey J. D., Kennedy A. R., Seddon K. R., **(1998)** J. Mater. Chem., , 8, 2627.
- Gorgeon L., **(1994)** Contribution à la modélisation physicochimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux, Thèse, Université Paris VI.
- Gorrasi G., Tortora M., Vittoria V., et al., **(2003)** Polymer 44 (8), 2271.
- Greenland D.J., (1963) J. Colloid Sci., 18, 647.

Grim R. E., (1953) Clay mineralogy: McGraw-Hill Book Co., Inc., 384 pp.

Gudmundsson K. S., Tidwell J., Lippa N., Koszalka G. W., van Draanen N., Ptak R. G., Drach J. C., Townsend L. B., (2000) J. Med. Chem., 43, 2464.

H

Han X., Zeng C., Lee J., Koelling K., Tomasko D., (2003) Polym. Eng. Sci., 43,1261.

Hasegawa N., Usuki A., (1999) A. Proc. Additives, 99.

Hay J.N., Shaw S.J., (2000) "A review of Nanocomposites, www.azom.com/details.asp, ArticleID=936.

He A., Wang L., Yao W., Huang B., Wang D., Han C. C., (2010) Polymer Degradation and Stability, 95, 651.

Hendricks S. B., Nelson R. A., Alexander L. T., (1940) J. Am. Chem. Soc. 62, 1457.

Hill H. A., Pratt J. M., Williams R. J. P., (1969) Chem. Br., 5, 156.

Hoffman K., (1953) the chemistry of heterocyclic compounds, Part I, Imidazole and derivatives, Interscience Publishers Inc. New York,

Hoffmann U., Dammler I., (1969) Chimia, 23, 476.

Hoffmann B., Bietrich C., Thomann R., friedrich C., Muelhaupt R., (2000) Macromol. Rapid Comm., 21, 57.

Hongping H., Ray F., Jianxi Z., (2004) Spectrochim. Acta, Part A 60, 2853.

Huimin W., Minghua M., Yongcai J., Qingshan L., Xiaohong Z., Shikang W., (2002) Polym. Intern., 51, 1.

Hwu J., Ko T., Yang W., Lin J., Jiang G., Xie W., (2004) J. Appl. Polym. Sci., 91,101.

I

Ide Y., Ochi N., Ogawa M., (2011) Angew. Chem., Int. Ed., 50, 654.

Iler R. K., (1964) J. Colloid Sci., 19, 648.

J

Jeong H., Choi J., Ahn Y., Kwon K., (2006) J. Appl. Polym. Sci., 99,2841.

Jordan J.W., (1949) J. Phys. Colloid Chem. 53, 294.

Jordan J.W., Hook B.J., Finlayson C.M., (1950) J. Phys. Colloid Chem. 54, 1196.

Jordan J.W., (1954) Colloid Polym. Sci. 137 (1), 40.

Jozja N., (2003) "Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité." Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans.

K

Kahr G., Madsen F.T, **(1995)** *Applied Clay Sci.*, 9,327.
 Kato M., Usuki A., Okada A., **(1997)** *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 1781.
 Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A., **(1997)** *Macromolecules*, 30, 6333.
 Kazimierczuk Z., Upcroft J. A., Upcroft P., Gorska A., Starosciak B., Laudy A., **(2002)** *Acta Biochim. Pol.*, 49, 185.
 Ke Y., Lu J., Yi X., Zhao J., Qi Z., **(2000)** *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, 808.
 Keller L., Decker C., Zahouily K., Benfarhi S., le Meins J. M., Miehe-Brendle J., **(2004)** *Polymer*, 45, 7437.
 Khairy El-B., Hammad M., **(1978)** *Egypt. J. Chem.*, 21, 171.
 Khalafi-Nezhad A., Rad M. N. S., Mohabatkar H., Asrari Z., Hemmateenejad B., **(2005)** *Bioorg. Med. Chem.*, 13, 1931.
 Khaorapapong N., Kuroda K., Hashizume H., Ogawa M.; **(2001)** *Applied Clay Science* 19, 69.
 Khaorapapong N., **(2010)** *Applied Clay Science*, 50,414.
 Kim J. S., Gatto B, Yu C., Liu A., Liu L. F., LaVoie E. J., **(1996)** *J. Med. Chem.*, 39, 992.
 Kim T., Lim S., Lee C., Choi H., Jhon M., **(2003)** *J. Appl. Polym. Sci.*, 87,2106.
 Klapysa, Z., Fujita, T., Iyi, N., **(2001)** *Appl. Clay Sci.* 19, 5.
 Klapysa, Z., Gawel, A., Fujita, T., Iyi, N., **(2003)** *Clay Miner.* 38, 151.
 Knight W. C., **(1986)** *Eng. Min. J.*, 66, 491.
 Kornmann X., Berglund L. A., Sterte J., Giannelis E. P., **(1998)** *Polym. Eng. Sci.*, 38, 8, 1351.
 Kozaki T., A. Fujishima N. Saito, Sato S., Ohashi H., **(2005)** *Engineering Geology* 81, 246.
 Kozak M., Domba L., **(2004)** *J. Phys. Chem. Solids* 65, 441.
 Kumar M.N.V.R., **(2000)** *Reactive and functional polymers*, 46, 1.
 Kurian M., Dasgupta A., Beyer F., Galván F., **(2004)** *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 42,4075.
 Kwolek T., Hodorowicz M., Standnick K., Czapkiewicz J., **(2003)** *J. Colloid Interface Sci.* 264, 14.

L

Lagaly, G., **(1984)** *Clay–organic interactions. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 311, 315.
 Lagaly G., **(1986)** *Solid State Ionics*, 22, 43-51.
 Laus M., Francesangeli O., Sandrolini F., **(1997)** *J. Mater. Res.*, 12, 3134.
 Lee S., Kim J., **(2004)** *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 42,2367.
 Lee C., Kim H., Lim S., Kim H., Kwon Y., Choi H., **(2006)** *Macromol. Chem. Phys.*, 207,444.

Le Pluart L. **(2002)** Nanocomposites epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de l'INSA de Lyon. 252 pp.

Le Pluart L., Duchet J., Sautereau H., Halley P., Gerard J.-F., **(2004)** Appl. Clay Sci. 25, 207.

Levis S. R., Deasy P. B., **(2002)** International Journal of Pharmaceutics 243, 125.

Levy R., Franciz C.W., **(1975)** J. Colloid Interface Sci., 50, 442.

Li H., Yu Y., Yang Y., **(2005)** Eur. Polym. J., 41,2016.

Li Y., Ishida H., **(2003)** Polymer, 44,6571.

Li Y., Ishida H., **(2005)** Macromolecules, 38, 6513.

Liang Y., Cao W., Li Z., et al., **(2008)** Polymer Testing 27 (3), 270.

Liu T., Lim K.P., Tjiu W.C., Pramoda K.P., Chen Z., **(2003)** Polymer, 44, 3529.

Lim Y., Park O., **(2000)** Macromol. Rapid Commun. 21,231.

Liu X., Wu Q., **(2001)** Polymer 42, 10013.

Lu C.S., Mai Y. W., **(2007)** Composites Science and Technology 67 (14), 2895.

Lu Y. L., Li Z., Yu Z. Z., et al., **(2007)** Composites Science and Technology 67 (14), 2903.

Luckham P. F., Rossi S., **(1999)** Adv. Colloid Interface Sci. 82, 43.

M

MacEwan D.M.C., **(1944)** Nature 154, 577–578.

Madsen F.T., **(1977)** Thermochimica Acta., , 21, 89.

Maiti P., **(2003)** Langmuir, 19, 5502.

Maiti, S., Singh, K., **(1986)** J. Appl. Polym. Sci., 32,4285.

Majdan M., Maryuk O., Pikus S., Olszewska E., Kwiatkowski R., Skrzypek H., **(2005)** J. Mol. Struct. 70, 203.

Marius C. C., Matthew J. H., Manias E., Rakesh K. G., Charles A. W.; **(2007)** Polymer Degradation and Stability, 92, 1753.

Markarian J., **(2005)** Plast. Addit. Compound. 18.

Masaya K., **(2004)** J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem, 42, 819.

Mercier L., Detellier C., **(1995)** Environ. Sci. Technol., 29, 1318.

Mathieu-Sicaud A. and Mering J., **(1951)** Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. 74, 439.

Mayer J. P., Lewis G. S., McGee C., Bankaitis-Davis D., **(1998)** Tetrahedron Lett., 39, 6655.

Medout-Marere V., Belarbi H., Thomas P., Morato F., Giuntini J. C., Douillard J. M., **(1998)** J. Colloid Interf. Sci., 202, 139.

Mering J., Pédro G., **(1969)** Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1. Bulletin du groupe français des argiles, 21, 1, 1-30.

Merinska D., Malac Z., Pospisil M., Weiss, Z., Chmielova M., Capkova P., Simonik J., **(2002)** Comp. Interf. 9,529.

Messersmith P.B., Giannelis E.P., **(1993)** Chem. Mater., 5, 1064.

Messersmith P.B., Giannelis E.P., **(1995)** J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem., 33, 1047.

Miao, Y. and S.N. Tan, **(2001)** Analytica Chimica Acta., 437, 87.

Mittal V., **(2007)** European Polymer Journal, 43, 3727

Moraru V. N. M., **(2001)** Appl. Clay Sci. 19, 11.

Morgan A., Harris R., Kashiwagi T., Chyall L., Gilman J., **(2002)** Fire Mater., 26,247.

Muzzarelli A., Riccardo A., **(1977)** Chitin, Pergamon Press, Oxford, chap 2.

N

Nanocomposites used in GM's highest volume vehicle, www.CompositeNews.com, 30 janvier **(2004)**; GM to use nanocomposites on highest volume car, <http://finance.lycos.com>, 27 janvier **(2004)**.

Nanocor and Gitto team up on nanocomposites, 26 juin **(2002)**, www.nanotechweb.org

New material moves from research to production: strong, lightweight, nanocomposite are the future of automotive plastics, announce GM, Newswire, 28 Août **(2001)**, <http://www.scprod.com/gm.html>.

Norrish K., **(1954)** "The swelling of montmorillonite" Disc. Faraday Soc. 18, 120-134.

O

Ogata M., Matsumoto H., Takahashi K., Shimizu S., Kida S., Murabayashi A., Shiro M., Tawara K., **(1987)** J. Med. Chem., 30, 1054.

Ogata N., Kawakage S., Ogihara T., **(1997)** J. Appl. Polym. Sci., 66, 573.

Ogawa M., Handa T., Kuroda K., Kato C., **(1990)** Chem. Lett. 19, 71.

Ogawa M., Okutomo S., Kuroda K., **(1998)** J. Am. Chem. Soc., 120, 7361.

Ogawa M., Ide Y., Mizushima M., **(2010)** Chem. Commun., 46, 2241.

Ogasawara W., Shenton W.; Davis S. A., Mann S., **(2000)** Chem. Mater., 12, 2835.

Okada A., Kawasumi M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., **(1990)** Mater. Res. Soc. Pro., 171, 45.

Okada A. and Usuki, A., **(1995)** Mater Sci Eng , C3, 109.

Okamoto M., Morita S., Taguchi H., Kim Y., Kotaka T., Tateyama H., **(2000)** Polymer, 41, 3887.

Okamoto M., Morita S., Kotaka T., **(2001)** Polymer, 42, 2685.

Olivier-Bourbiou H., Magna L., **(2002)** J. Mol. Catal. A: Chemical, 419, 182.

Ozin G.A., Gil C., **(1989)** Chem. Rev. 89, 1749.

P

Pa, J-H, Yu, T. L., **(2001)** Macromolecular Chemistry and Physics, 202, 985.

Park,S.-J., Seo,D.I., Lee,J.-R., **(2002)** J. Colloid Interface Sci. 251, 160.

Patzold F., Zeuner F., Heyen T., Niclas H. J., **(1992)** Synth. Commun., 22, 281.

Pédro G. **(1994)** Les minéraux argileux. In : M. Bonneau and B. Souchier (Eds) Pédologie, Constituants et Propriétés du sol. Tome II, Masson, Paris, France. 665 pp, 47.

Pedroni V., Gschaidner de Ferreira M.E., Morini M.A., **(2000)** Colloid & Polymer Science, 278, 964.

Piguet C., Bocquet B., Mueller E., Williams,A. F., **(1989)** Helv. Chim. Acta, 72, 323.

Pinnavaia T.J., **(1983)** Intercalated clay catalysts. Science 220, 365.

Pons C.H., **(1980)** "Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eausmectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron," thèse de doctorat de L'Université d'Orléans.

Pons C. H., Rousseaux F., Tchoubar D., **(1981)** Clay Minerals 16, 23.

Pons C.H., Rousseaux F., Tchoubar D., **(1982)** Clay Minerals 17, 327.

Pons C. H., Ben Rhaïem H., Tessier D., Clinard C., **(1987)** "Apport de la diffusion aux petits angles de rayons X à l'étude de la microstructure des matériaux argileux" dans "Micromorphologie des sols, Proc. VII Int. Meet. Micromorphology", 37.

Pusch R., **(1982)** Can.Geotech. J. 19, 381.

Q

Qiao Z., Xie Y., Xu J., Zhu Y., Qian Y., **(2000)** Materials Research Bulletin, 35, 1355.

R

Ramanathan S., Block L. H., **(2001)** Journal of Controlled Release, 70, 109.

Rajan R., Rajaram R., Nair B. U., Ramasami T., Mandal S. K., **(1996)** J. Chem. Soc., Dalton Trans., 9, 2019.

[32] Ray S. S., Okamoto M., **(2003)** Prog. Polym. Sci., 28, 2429.

Reichert P., Kressler J., Thomann R., Mülhaupt R., et Stöppelmann G., **(1998)** Acta Polym., 49, 116.

Ren J., Silva A., Krishnamoorti R., **(2000)** Macromolecules, 33,3739.

Riau H. **(1991)** Interstratifiés smectite-kaolinite de l'Eure. Relation entre la structure, la texture et les propriétés en fonderie. Thèse de l'Université d'Orléans. 273 pp.

Rinaudo M., Pavlov G., Desbrières J., **(1999)** Polymer, 40, 7029.

Roth H.J., Beisswenger T., **(1988)** John Wiley and sons., Pharmaceutical chemistry, vol 1: drug synthesis, 7, 234.

Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Casal B., Galvan J.C., **(1995)** Adv. Mater., 7, 180.

S

Salaniwal S., Kumar S., Douglas J., **(2002)** Phys. Review lett. 89, 258.

Salleh N.G., Gläsel H.J., Mehnert R., **(2002)** Radiation Physics and Chemistry, 63, 475.

Santos P.S., **(1989)** Ciência e Tecnologia de Argilas, second ed. Edgard Blucher, São Paulo.

Santosh K., C., Mahadevappa Y. K., **(2009)** Journal of Colloid and Interface Science, 338, 1, 111.

Schwieger W. and Lagaly G., **(2004)** Inc., New York, 541.

Sepehr, M., Utracki, L., Zheng, X., Wilkie, C., **(2005)** Polymer, 46, 11569.

Sheldon R., **(2001)** Chem. Commun., 2399.

Sheldon R. A., **(2005)** Green Chem., 7, 267.

Shen Z., Zhu F., Zeng D., Lin S., **(2005)** J. Appl. Polym. Sci., 95, 1412.

Shi D., Yu W., Li R.K.Y., et al., **(2007)** European Polymer Journal 43 (8), 3250.

Simons R., Qiao G.G., Bateman S.A., Zhang X., Lynch P.A., **(2011)** Chem. Mater., 23, 2303.

Sluka J., Danek J., Bedrnik P., Budesinsky Z., **(1981)** Collect. Czech. Chem. Commun., 46, 2703.

Smith C.R., **(1934)** J. Am. Chem. Soc. 56, 1561.

Sohn J., Lee C., Lim S., Kim T., Choi H., Jhon M., **(2003)** J. Mater. Sci., 38, 1849.

Someya Y., Shibata M., **(2004)** Polym. Eng. Sci. 44, 2041.

Sondhi S. M., Rajvanshi S., Johar M., Bharti N., Azam A., Singh, A. K., **(2002)** Eur. J. Med. Chem., 37, 835.

Sondhi S. M., Johar M., Shukla R., Raghubir R., Bharti N., Azam, A., **(2001)** Aust. J. Chem., 54, 461.

Song C. E., **(2004)** Chem. Commun., 1033.

Sposito G., **(1989)**, Chimia, 43, 169.

[45]. Southern Clay Products, www.scprod.com

Su S., Wilkie C., **(2003)** J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 41, 1124.

Su S., Jiang D., Wilkie C., **(2004)** J. Vinyl Addit. Technol., 10, 44.

Svoboda P., Zeng C., Wang H., Lee L.J., Tomasko D.L., **(2002)** J. App. Polym. Sci., 85, 1562.

Swartzenallen S. L. and Matijevic E., **(1974)** Chemical Reviews, 74(3), 385.

T

Takahashi N., Hata H., Kuroda K., **(2010)** Chem. Mater., , 22, 3340.

Tamura, K., Nakazawa, H., **(1996)** Clays Clay Miner. 44, 501.

Tang Y., Hu Y., Song L., Gui Z., Chen Z., Fan W., **(2003)** Polym. Degrad. Stab. 82, 127.

Tanoue S., Utracki L., Garcia-Rejon A., Tatibouët J., Cole K., Kamal M., **(2004)** Polym. Eng. Sci. 44,1046.

Tanoue S., Utracki L., Garcia-Rejon A., Tatibouët J., Kamal M., **(2005)** Polym. Eng. Sci., 45,827.

Thallinger, remplacement de la couche EVOH dans les flacons de Ketchup, Imperm®, Mitsubishi Gas Chemical/nanocor Co. CNRT Emballage, Conditionnement, juillet **(2004)**.

Theng B.K.G., **(1974)** The Chemistry of Clay–Organic Reactions. Adam Hilger, London.

Tiwari R.R., Khilar K.C., Natarajan U., **(2008)** Applied Clay Science 38 (3–4), 203.

Touret O., Pons C. H., Tessier D., Tardy Y., **(1990)** Clay Minerals 25, 217.

Townsend L. B. et Revankav G. R., **(1970)** Chem. Rev., 70, 389.

Towsend L.B. et Wise D.S., **(1990)** Parasitol. Today, 6, 107.

Trivedi R., De S. K., Gibbs R. A., **(2006)** J. Mol. Catal., 245, 8.

Tseng C., Lee H., Chang F., **(2001)** J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 39,2097.

Tumelty D., Schwarz M. K., Needels M. C., **(1998)** Tetrahedron Lett., 39, 7467.

U

Uhl F.M., Hinderliter B.R., Davuluri P., Croll S.G., Wong S.C., Webster D.C., **(2003)** Polymer Preprints, 44(2), 247.

Uhl F.M., Webster D.C., Davuluri P., Wong S.C., **(2006)** European Polymer J., 42, 2596.

Uribe-Arocha P., Mehler C., Puskas J.E., Altstadt V., **(2003)** Polymer, 44, 2441. 2596.

Usuki A., kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., **(1993)** J. Mater. Res., 8, 1179.

Uthirakumar P., Song M., Nah C., Lee Y., **(2005)** Eur. Polym. J., 41,211.

V

Vaia R.A., Ishii H., Giannelis E.P., **(1993)** Chem. Mater., 5, 1694.

Vaia R.A, Teukolsky R., Giannelis E.P, **(1994)** Chem. Mater., 6,1017.
 Vaia R.A., Jandt K.D., Kramer E.J., Giannelis E.P., **(1995)**Macromolecules, 28, 8080.
 Valanciene V., Siauciunas R., Baltusnikaite J., **(2010)** Journal of the European Ceramic Society 30, 1609.
 Van Olphen H., **(1977)** "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" Willey, New York.

Velde B., **(1995)** Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment, Springer.

Viallis-Terrisse H., **(2000)** "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles.," Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne.
 Vougaris, D., Petridis, D., **(2002)** Polymer 43, 2213.

Vovelle C., Delfau J.L., **(1997)** Combustion des plastiques AM 3 170, techniques de l'ingénieur, « Plastiques et composites ».

Vyazovkin S., Dranca I., Fan X., Advincula R., **(2004)** Macromol. Rapid Commun., 25,498.

W

Wang G., et al., **(2003)** Biosensors and Bioelectronics, 18, 335.

Wasserschheid P. and Keim W., **(2000)** Angew. Chem., Int. Ed., 39, 3772

Wasserschheid P. and Welton T., **(2008)** Ionic Liquids in Synthesis, WILEYVCH, Weinheim.

Weimer M.W., Chen H., Giannelis E.P., Sogah D.Y., **(1999)** J. Am. Chem. Soc., 121, 1615.

Welton T., **(1999)** Chem. Rev., 99, 2071.

Wilkes J.S., Zaworotko M.J., **(1992)** J. Chem Soc, Chem Commun., 13, 965.

Wu T., Hsu S., Chien C., **(2004)** J. Polym. Eng. Sci., 44, 2288.

<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1665>, Tennis Balls with improved property retention thanks to nanocomposite coating, www.InMat.com <http://www.nanoelectronicsplanet.com> Nanotech Roundup: InMat, Army Team up on chemical protective gloves; InMat's nanocomposite barrier coating can protect against chemical warfare agents.

www.nist.gov

www.InMat.com

www.nanoelectronicsplanet.com

<http://www.tritonsys.com>.

X

Xi Y., Ding Z., He H., Frost R.L., **(2004)** J. Colloid Interface Sci. 277, 116.

Xie W., Hwu J., Jiang G., Buthelezi T., Pan W., **(2003)** Polym. Eng. Sci., 43,214.

Xu G.C., Li A.Y., Zhang L.D., Wu G.S., Yuan X.Y., Xie T., **(1993)** Journal of Applied Polymer Science, 90(3), 837.

Xu G.C., Ma J.J., Xing H.L., Hu N.M., **(2000)** Yingyong Huaxue, 17(4), 450.

Y

Yang J-H., Han Y-S., Choy J-H., Tatyama H., **(2001)** Journal of Materials Chemistry, 11, 1305.

Yano K., Usuki A., Okada A., **(1997)** J. Polym., Sci., A : Poly. Chem., 35, 2289.

Yao H., Zhu J., Morgan A.B., Wilkie C.A., **(2002)** Polym. Eng. Sci. 42, 1808.

Yariv S., Cross H. (Eds.), **(2002)** Inc., New York.

Ye Y. S., Yen Y. C., Cheng C. C., Syu Y. J., Huang Y. J., Chang F. C., **(2010)** Polymer 51 430.

Yeh C.M., Sun C.M., **(1999a)** Synlett, 810.

Yeh C.-M., Sun C.M., **(1999b)** Tetrahedron Lett., 40, 7247.

Yei D., Kuo S., Su Y., Chang F., **(2004)** Polymer, 45, 2633.

Yei D., Kuo S., Fu H., Chang F., **(2005)** Polymer, 46,741.

Yin Y.D., Xu X.L., Ge X.W., Xia C.J., Zhang Z.C., **(1998)** Chem Commun 1641.

Yoshimoto S., Osashi F., Kameyama T., **(2005)** Sol. Sta. Comm. 136, 251.

Yoshio M., Kagata T., Hoshino K., Mukai T., Ohno H., Kato T., **(2006)** J. Am. Chem. Soc., 128, 5570.

Yuan X., Li X., Zhu E., Hu J., Cao S., Sheng W., **(2010)** Carbohydrate Polymers 79, 373.

Yurekli K., Karim A., Amis E., Krishnamoorti R., **(2004)** Macromolecules, 37,507.

Z

Zahouily K., Benfahri S., Bendaikha T., Baron J., Decker C., **(2001)** in Proc. RadTech Europe Conf., 583.

Zeng C., Lee J., **(2001)** Macromolecules, 34,4098.

Zha W., Choi S., Lee K., Han C., **(2005)** Macromolecules, 38,8418.

Zhang J., Jiang D.D., Wilkie C.A., **(2005)** Thermochim. Acta 430, 107.

Zhang J., Jiang D.D., Wilkie A., **(2006)** Polym. Degrad. Stab. 91, 298.

Zhang Y.Q., Lee J.-H., Rhee J.M., Rhee K.Y., **(2004a)** Comp. Sci. Technol. 64, 1373.

Zhang Y.-Q., Lee J.-H., Jang H.-J., Nah C.-W., **(2004b)** Composites: Part B 35, 133.

Zhang W., Chen D., Xu H., Shen X., Fang Y., **(2003)** Eur. Polym. J., 39,2323.

Zhao X., Urano K., Ogasawara S., **(1989)** Colloid Polym. Sci., 267, 899.

Zhao H., Argoti S., Farrell B., Shipp D., **(2004)** J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 42,916.

Zhao Q., Samulski E., **(2006)** Polymer, 47,663.

Zheng X., Wilkie C., **(2003)** Polym. Degrad. Stab., 81,539.

Zheng X., Jiang D.D., Wang D., Wilkie C.A., **(2006)** Pol. Degrad. Stab. 91, 289.

Zheng X., Jiang D., Wilkie C., **(2006)** Polym. Degrad. Stab., 91,108.

Zhihui Shen S., Simon G.P., Cheng Y.B., **(1998)** Journal of Australian ceramic Society, 34, 2, 1.

Zhu Y.J., Qian Y.T., Li X.J., and Zhang M.W., **(1997)** Chem Commun 1081.

Zhu J., He H., Zhu L., Wen X., Deng F., **(2005)** J. Colloid Interface Sci. 286, 239.

CHAPITRE II

SURFACTANTS POUR LA MODIFICATION D'ARGILE, MÉTHODE DE SYNTHÈSE ET LES NANOCOMPOSITES PRODUITS

Pub. No : (WO2012011793) SURFACTANTS FOR THE MODIFICATION OF CLAY, METHOD OF SYNTHESIS AND THE NANOCOMPOSITES PRODUCED

M. BOUSMINA, E.M. ESSASSI, R. BOUHFID, H. ENNAJIH

International Application No: PCT/MA2011/000006

I. DOMAINE DE L'INVENTION

Notre objectif principal est la modification de l'argile avec une nouvelle gamme de surfactants qui se caractérisent par une stabilité thermique supérieure aux surfactants classiques et présentant diverses espèces hydrophobes et hydrophiles, qui sont nécessaires pour la dispersion de l'argile dans des matrices polymères polaires ou non polaires.

II. ÉTAT DE LA TECHNIQUE

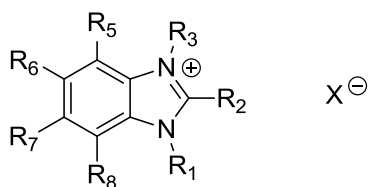
La préparation des nanocomposites a été décrite dans les années 60 (Réf. 1). Ces matériaux possèdent des propriétés très intéressantes (résistance au feu, barrière d'oxygène, anti-choc, stabilité thermique...). Cependant, afin de profiter pleinement de tous ces avantages, il faut que l'agent tensioactif soit stable à haute température. Il est à noter que si le traitement ou la température de synthèse du polymère dépasse la température maximale à laquelle l'agent tensioactif est stable, alors ce dernier subira une dégradation, avec des effets néfastes sur l'aspect du matériel et de ses propriétés (Réfs. 2 à 8). Les surfactants les plus utilisés sont des sels d'ammonium quaternaires employés comme intercalants dans la montmorillonite. Ils sont susceptibles de se dégrader à partir de 200 °C, lors de l'exfoliation (Réf. 9). Pour quelques polymères c'est acceptable, mais pour des polymères de technologie, tels que le poly(téréphtalate d'éthylène), le polyamide-6, le polyamide-6,6 et le polycarbonate, il est nécessaire que les argiles modifiées soient thermiquement stables, afin de préparer des nanocomposites avec des propriétés supérieures. En raison de ce besoin de stabilité thermique améliorée des argiles modifiées, une série de nouveaux agents tensioactifs a été développée; les exemples représentatifs de tels composés sont les halogénures d'imidazolium (Réf. 10) et de phosphonium (Réfs. 11 et 12), l'oligomère (Réf. 13) et le quolinium (Réf. 14).

Les dérivés du benzimidazole peuvent être considérés comme des homologues de l'imidazole, pouvant conduire à des surfactants avec des propriétés thermiques semblables, ou supérieures à celles de sels d'imidazolium.

En conséquence, il sera avantageux de préparer des surfactants dérivés des sels de benzimidazolium ayant une stabilité thermique supérieure, afin de les employer pour la modification de la montmorillonite (MMT).

III. DESCRIPTION DE L'INVENTION

Selon un aspect de l'invention, il est prévu un surfactant de formule (I)



caractérisé en ce que :

R1 : C_nH_{2n+1} avec $n = 1 - 20$; $C_nH_{2n}-OH$ avec $n = 1 - 4$; ou $C_nH_{2n}-SO_3H$ avec $n = 1 - 4$;

R2 : C_nH_{2n+1} avec $n = 0 - 20$; $C_nH_{2n}-OH$ avec $n = 1 - 4$; ou $C_nH_{2n}-SH$ avec $n = 1 - 4$;

R3 : C_nH_{2n+1} avec $n = 1 - 20$; $C_nH_{2n}-OH$ avec $n = 1 - 4$; ou $C_nH_{2n}-SO_3H$ avec $n = 1 - 4$;

R5 : H, Cl, CH_3 , NO_2 , CN, SO_3H , Br, NH_2 ou CO_2H ;

R6 : H, Cl, CH_3 , NO_2 , CN, SO_3H , Br, NH_2 ou CO_2H ;

R7 : H, Cl, CH_3 , NO_2 , CN, SO_3H , Br, NH_2 ou CO_2H ;

R8 : H, Cl, CH_3 , NO_2 , CN, SO_3H , Br, NH_2 ou CO_2H ; et

X^- : Cl^- , Br^- , I^- , $CH_3SO_4^-$, $C_6H_5SO_3^-$, ou CH_3COO^- .

Selon un deuxième aspect de l'invention, il est prévu le surfactant tel que décrit ci-haut, caractérisé en ce que :

$R_1, R_3 = C_{16}$; R_2 est CH_2-OH ; R_5, R_6, R_7 et $R_8 = H$, et $X^- = Br^-$.

Selon un troisième aspect de l'invention, il est prévu le surfactant tel que décrit ci-haut, caractérisé en ce que :

$R_1, R_3 = C_{10}H_{21}$; R_2, R_5, R_6, R_7 , et $R_8 = H$, et $X^- = Br^-$.

Selon un quatrième aspect de l'invention, il est prévu le surfactant tel que décrit ci-haut, caractérisé en ce que :

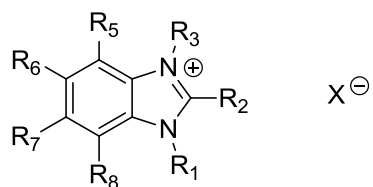
$R_1, R_3 = C_{16}H_{33}$; R_2, R_5, R_6, R_7 et $R_8 = H$, et $X^- = Br^-$.

Selon un cinquième aspect de l'invention, il est prévu le surfactant tel que décrit ci-haut, caractérisé en ce que :

$R_1, R_3 = C_{16}H_3$; $R_2 = C_1$; R_5, R_6, R_7 et $R_8 = CH_3$ et $X^- = Br^-$.

Selon un sixième aspect de l'invention, il est prévu une argile modifiée caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un des surfactants définie tel que décrit ci-haut.

Selon un septième aspect de l'invention, il est prévu un procédé de préparation d'un surfactant de formule (I)



dans lequel

R₁ : C_nH_{2n+1} avec n = 1 - 20 ; C_nH_{2n}-OH avec n = 1 - 4; ou C_nH_{2n}-SO₃H avec n = 1 - 4;

R₂ : C_nH_{2n+1} avec n = 0 - 20 ; C_nH_{2n}-OH avec n = 1 - 4; ou C_nH_{2n}-SH avec n = 1 - 4;

R₃ : C_nH_{2n+1} avec n = 1 - 20 ; C_nH_{2n}-OH avec n = 1 - 4; ou C_nH_{2n}-SO₃H avec n = 1 - 4;

R₅ : H, Cl, CH₃, NO₂, CN, SO₃H, Br, NH₂ ou CO₂H;

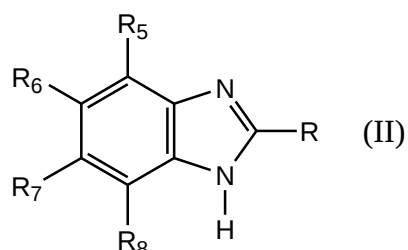
R₆ : H, Cl, CH₃, NO₂, CN, SO₃H, Br, NH₂ ou CO₂H;

R₇ : H, Cl, CH₃, NO₂, CN, SO₃H, Br, NH₂ ou CO₂H;

R₈ : H, Cl, CH₃, NO₂, CN, SO₃H, Br, NH₂ ou CO₂H; et

X⁻ : Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃SO₄⁻, C₆H₅SO₃⁻, ou CH₃COO⁻,

et caractérisé en ce que le procédé comprend la réaction d'un composé de formule (II)



dans lequel

R, R₅, R₆, R₇ et R₈ sont tel que défini précédemment, avec un composé de formule (III)

X-R₉ (III)

dans lequel

X est Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃SO₄⁻, C₆H₅SO₃⁻, ou CH₃COO⁻ et

R₉ est C_nH_{2n+1} avec n = 1 - 20 ; C_nH_{2n}-OH avec n = 1 - 4; ou C_nH_{2n}-SO₃H avec n = 1 - 4,

en présence d'une base, un solvant et un catalyseur de transfert de phase pour obtenir le surfactant de formule (I).

Selon un huitième aspect de l'invention, il est prévu un procédé tel que décrit ci-haut, caractérisé en ce que le solvant aprotique polaire choisi parmi le groupe constitué par l'acétone, la méthyle éthyle acétone, le diméthyl sulfoxide, le diméthyl formamide, l'acétonitrile, l'acétate d'éthyle et la pyridine.

Selon un neuvième aspect de l'invention, il est prévu un procédé tel que décrit ci-haut, caractérisé en ce que le solvant est le diméthyl formamide.

Selon un dixième aspect de l'invention, il est prévu un procédé tel que décrit ci-haut, caractérisé en ce que la base est choisie parmi le groupe constitué par le carbonate de lithium, le carbonate de sodium, le carbonate de potassium et le carbonate de césium.

Selon un onzième aspect de l'invention, il est prévu un procédé tel que décrit ci-haut, caractérisé en ce que la base est le carbonate de potassium.

Selon un douzième aspect de l'invention, il est prévu un procédé tel que décrit ci-haut, caractérisé en ce que le catalyseur de transfert de phase est choisi parmi le groupe constitué des sels d'ammonium quaternaires et les sels de phosphoniums.

Selon un treizième aspect de l'invention, il est prévu un procédé tel que décrit ci-haut, caractérisé en ce que le catalyseur de transfert de phase est le bromure de tetra-n-butylammonium.

Selon un quatorzième aspect de l'invention, il est prévu un procédé tel que décrit ci-haut, caractérisé en ce que le procédé est réalisé à température ambiante.

IV. BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 est un spectre RMN¹H du surfactant 3C;

La figure 2 est un spectre RMN¹³C du surfactant 3C;

La figure 3 est un spectre RMN¹³C (DEPT) du surfactant 3C;

La figure 4 est une figure des courbes de l'ATG (Analyse Thermo Gravimétrique) des surfactants 2a-c et 3a-c, poids massique v. température;

La figure 5 est la courbe de la température à la vitesse maximale de décomposition (poids % / °C);

La figure 6 est un dessin schématique de la réaction d'échange cationique;

La figure 7 est une série de diffractogrammes de Rayons X pour différentes argiles modifiées;

La figure 8 est une figure de courbe ATG et les dérivés des courbes ATG pour l'argile modifiée avec différents surfactants et en comparaison avec la Cloisite^{MC} 20A;

La figure 9 est une figure de courbes isothermes de l'ATG des mmt-cation benzimidazolium;

La figure 10 est une figure de diffractogramme de Rayons X des différents nanocomposites; et

La figure 11 est une figure des courbes de l'ATG des nanocomposites selon la présente invention.

V. DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

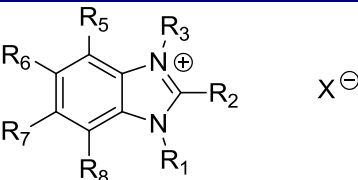
V.1. Montmorillonite

La montmorillonite utilisée, est un produit commercial qu'est la MMT-Na (Cloisite Na⁺), Southern Clay Products, avec une distance interfolaire de 1.17 nm.

V.2. Surfactants

Plusieurs sels de benzimidazolium ont été employés dont les structures sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1

			
Référence	R ₂	R ₁ =R ₃	nomenclature

2a	H	C ₁₀ H ₂₁	Bromure de 1,3-didecyl-1H-benzimidazolium
3a	H	C ₁₆ H ₃₃	Bromure de 1,3-dihexadecyl-1H-benzimidazolium
2b	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁	Bromure de 1,3-didecyl-2-méthyl-1H-benzimidazolium
3b	CH ₃	C ₁₆ H ₃₃	Bromure de 1,3-dihexadecyl-2-méthyl-1H-benzimidazolium
2c	CH ₂ OH	C ₁₀ H ₂₁	Bromure de 1,3-didecyl-2-(hydroxyméthyl)-1H-benzimidazolium
3c	CH ₂ OH	C ₁₆ H ₃₃	Bromure de 1,3-dihexadecyl-2-(hydroxyméthyl)-1H-benzimidazolium

Le choix de ces sels se justifie par le fait d'étudier l'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur la distance interfolaire, ainsi que les éventuelles interactions de la tête hydrophile du sel de benzimidazolium avec les feuillets d'argile sur la stabilité thermique.

Différentes méthodes ont été décrites dans la littérature pour préparer les sels hétérocycliques.

Généralement ces réactions s'effectuent en deux étapes. La première étape consiste en une réaction de monoalkylation réalisée dans des conditions basiques (méthylate de sodium ou hydruure de sodium dans un solvant, ou t-butylate de sodium dans le diméthylformamide...). Les produits monoalkylés, ainsi obtenus, sont ensuite alkylés, dans une seconde étape, en cations amphiphiles.

Il s'est avéré que ces différentes techniques utilisées sont longues, coûteuses et nécessitent une purification des produits isolés.

Pour notre part, nous avons obtenu les sels de benzimidazolium, en une seule étape, en utilisant les conditions de la catalyse par transfert de phase (CTP).

A une solution de 1 g (6.8 mmoles) du 2-hydroxyméthylbenzimidazole et 20.4 mmoles de bromure d'alkyle dans 30 mL de N,N-diméthylformamide, on ajoute 1.5 g (10.75 mmoles) de bicarbonate de potassium et 0.008 g (0.25mmole) de bromure de tétra-n-butylammonium. On porte le mélange, sous agitation énergétique, à la température ambiante. Après filtration des sels minéraux, le solvant est évaporé à sec sous pression réduite. Le résidu obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

V.3. Caractérisation des surfactants synthétisés :

Spectroscopie RMN :

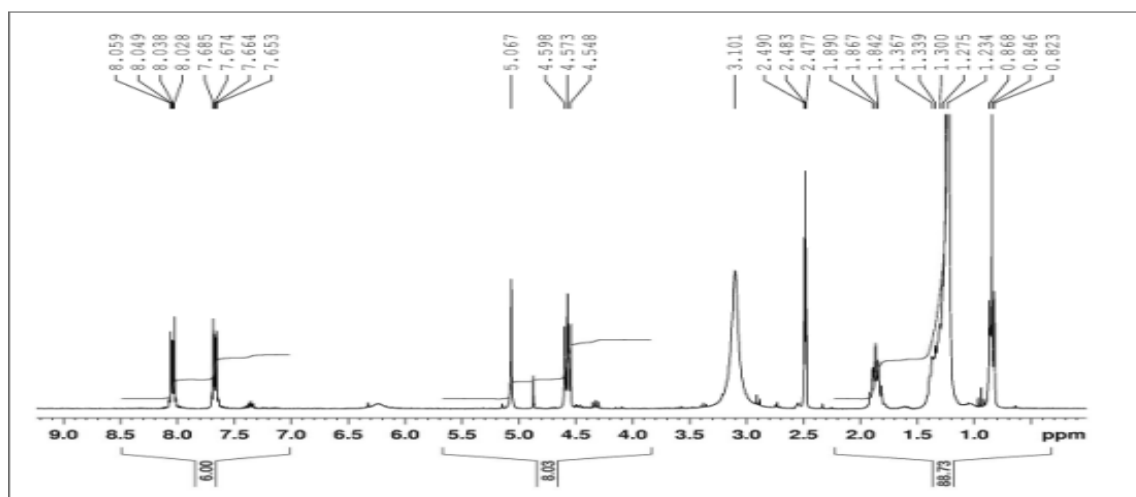


Figure 1 - Spectre RMN¹H du surfactant 3c

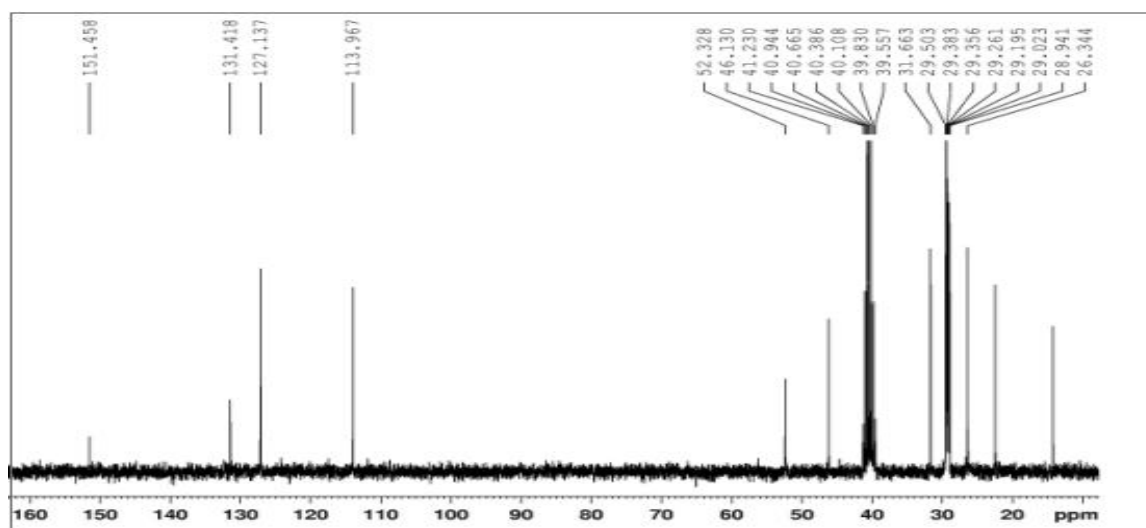


Figure 2 - Spectre RMN¹³C du surfactant 3c

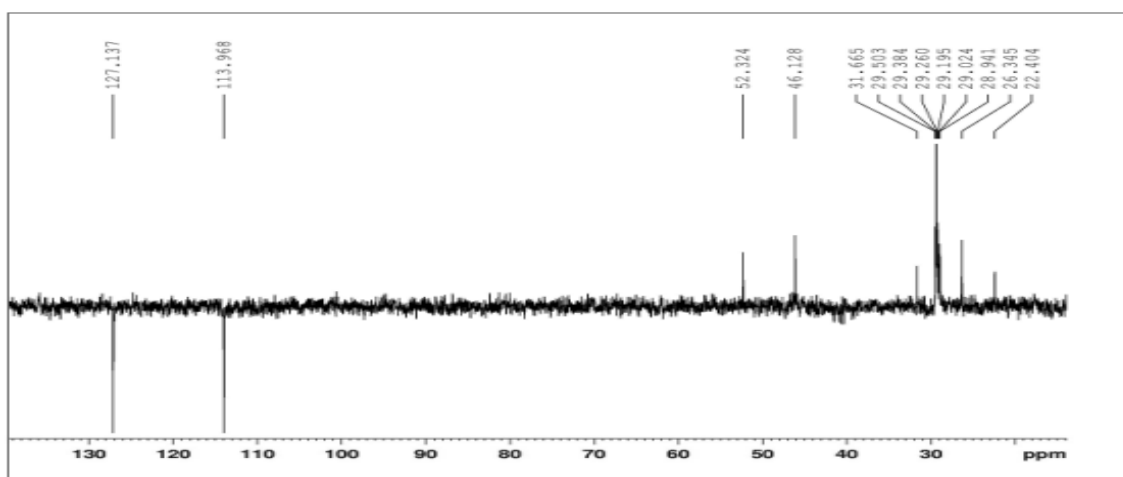


Figure 3 - Spectre RMN¹³C (DEPT) du surfactant 3c

V.4. Préparation des argiles organophiles

Les argiles sont des minerais hydrophiles qui, par un traitement chimique peuvent être rendues organophiles, susceptibles d'être compatibles avec les polymères organiques conventionnels.

Nous avons utilisé l'échange cationique comme méthode de modification organophile. La substitution est réalisée dans un mélange eau, éthanol; car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions benzimidazoliums au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de l'argile, la présence des ions benzimidazoliums à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats, confère à l'argile un caractère organophile. De plus, leur intercalation entre les plaquettes entraîne une augmentation de la distance interfoliaire, et donc l'amélioration de la dispersion dans un polymère et des propriétés du matériau final, sont liées à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion benzimidazolium.

Dans un travail antérieur, il a été montré que l'argile traitée avec un sel d'ammonium quaternaire comportant une fonction hydroxy éthyle permet d'avoir une bonne dispersion dans des polymères polaires.¹⁵

La caractérisation des échantillons issus du traitement organophile de l'argile, a été réalisée en faisant appel à différentes techniques: la diffraction de rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

V.5. Préparation de polypropylène nanocomposites

Des nanocomposites binaires contenant en poids 97% de polypropylène cryobroyé (PP 5032E1) et 3% de MMT-surfactant ont été préparés par mélange en fusion, en utilisant un Micro Extrudeuse Minilab II (Thermo Scientific) Vis contra-rotatives, à 190 ° C pendant 5 min avec une vitesse de vis de 60 tr / min (couple moyen mesuré : 58-62 Ncm pour tous les mélange) et inertage sous azote gazeux.

L'introduction des mélanges a été effectuée en trois étapes :

- introduction d'un tiers du PP uniquement.
- introduction du deuxième tiers du PP + la charge.
- introduction du troisième tiers du PP.

La caractérisation des matériaux obtenus sera réalisée à travers différentes techniques : la DRX afin d'étudier leurs structures. L'analyse thermogravimétrique (ATG) permettra une évaluation de leurs stabilités thermiques.

V.6. Procédure de caractérisation

V.6.1. La diffraction des rayons X (DRX)

Au cours de cette étude, nous allons être amenés à analyser les différents échantillons qui se présentent sous forme de poudre (argiles et argiles organophiles) ou des films nanocomposites (argile-polymère).

Les enregistrements ont été réalisés à température ambiante au moyen d'un diffractomètre (Bruker D8), utilisant la raie $\text{CuK}\alpha$ du cuivre et sous une tension de 40 kV et une intensité de 100 mA. Le pas d'enregistrement est 0.1° chaque secondes pour un angle d'incidence 2θ varie entre 0.7 et 9° .

La DRX nous permet d'évaluer la cristallinité des argiles, et notamment l'écartement des feuillets, avant et après le traitement organophile. En effet, la position de la réflexion (001) permet, par application de la loi de Bragg, de déterminer la périodicité d_{001} qui est la somme de l'épaisseur du feuillet et de celle de l'espace interfolaire.

Dans le cas du nanocomposite, la DRX permet d'évaluer le caractère de dispersion de l'argile au sein de la matrice polymère, à savoir une intercalation ou une exfoliation partielle ou complète. Un déplacement de la réflexion (001) vers les bas angles signifie que le système est intercalé. Par ailleurs, dans le cas où cette réflexion (001) n'est plus visible, le système est supposé exfolié.

V.6.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre la perte en masse d'un composé en fonction de la température de chauffage. Ils ont été réalisées sous air à l'aide d'un appareil du modèle TA instruments avec une montée en température de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 20 et 800°C . La masse des échantillons introduite est de l'ordre de 20 mg. L'appareil utilisé est : Q500 de TA instruments.

V.6.3. InfraRouge à transformée de Fourier

Au cours de notre étude la FTIR nous permettra de caractériser qualitativement les argiles avant et après modification chimique. Nous avons utilisé un appareil ABB BOMEM à transformée de Fourier.

V.7. Résultats et discussion :

V.7.1. Surfactants dérivés du benzimidazole:

a. Synthèse des sels du benzimidazolium :

Les sels du benzimidazolium sont préparés en deux étapes :

La première étape consiste en la réaction de Philips, faisant réagir l'o-phénylèndiamine avec différents acide carboxylique tel que l'acide formique, l'acide acétique et l'acide glycolique en milieu acide (HCl 5.5N). La réaction est portée à reflux pendant 5 heures pour conduire à la formation du benzimidazole substitué en position 2 avec de bons rendements. (Schéma 1)

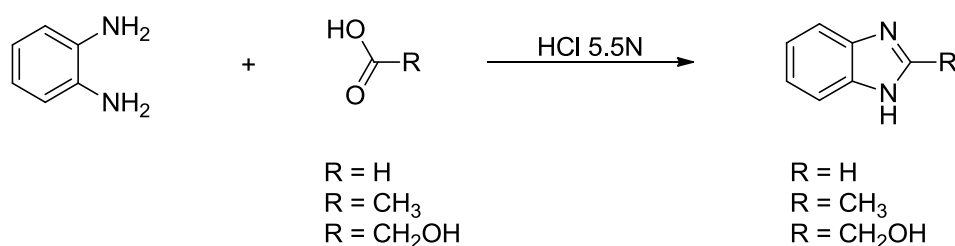


Schéma 1

Dans une seconde étape, le benzimidazole, ainsi obtenu, est traité dans les conditions de la catalyse par transfert de phase solide-liquide par différents bromures d'alkyle, en utilisant le carbonate de potassium comme base et le bromure de tétra-n-butyl ammonium comme catalyseur, la réaction est conduite sous agitation à température ambiante (schéma 2). A la fin de la réaction un seul produit est obtenu, issu de la double alkylation de l'agent alkylant sur les azotes en position 1 et 3 du benzimidazole, conduisant à la formation des sels du benzimidazolium en une seule étape d'alkylation, contrairement aux méthodes décrites dans la littérature, réalisant la quaternization en deux étapes distinctes.

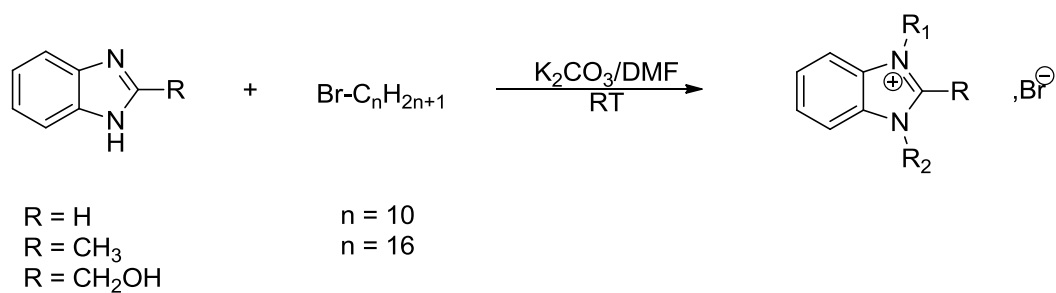


Schéma 2

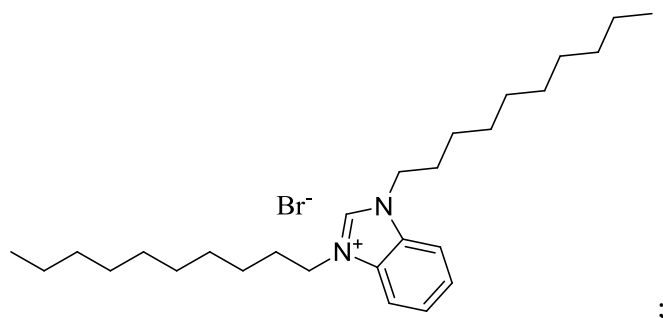
Caractérisation des sels de benzimidazolium :

Les structures des composés ont été élucidées sur la base des données spectroscopique IR, RMN¹H et ¹³C.

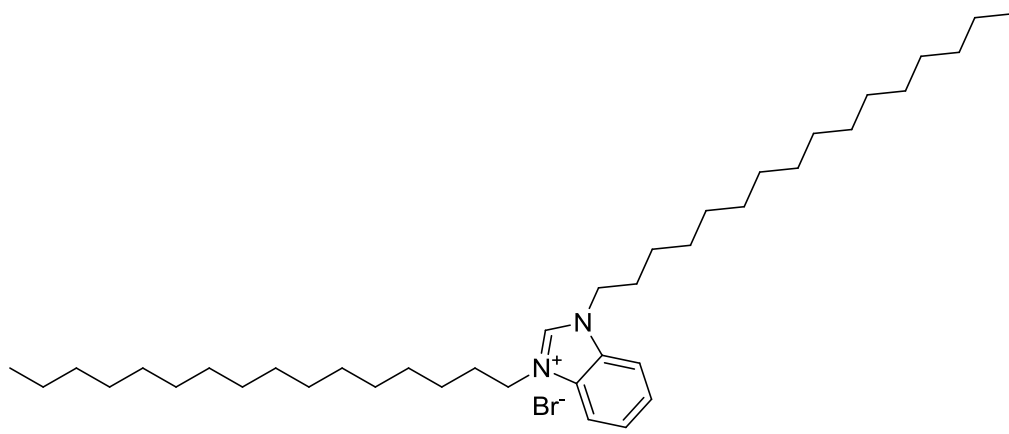
Les spectres de RMN¹H, se caractérisent par la symétrie au niveau de la partie aromatique et de la chaîne aliphatique en position 1 et 3, qui montre la double alkylation en N1 et N3.

Les surfactants produits incluent :

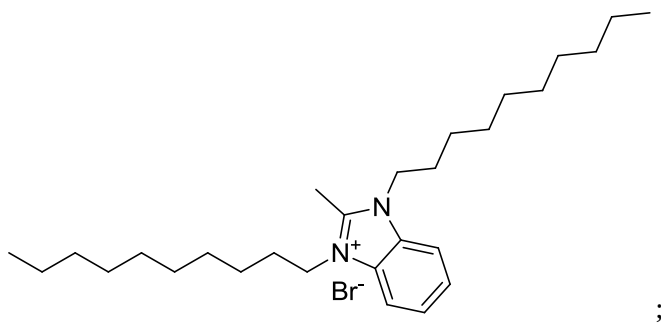
Bromure de 1,3-didecyl-1H-benzimidazolium 2a



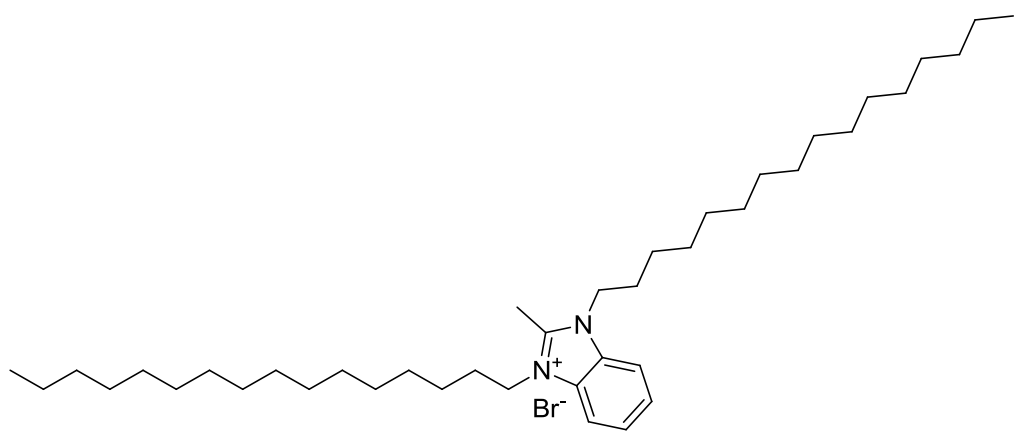
Bromure de 1,3-dihexadecyl-1H-benzimidazolium 3a



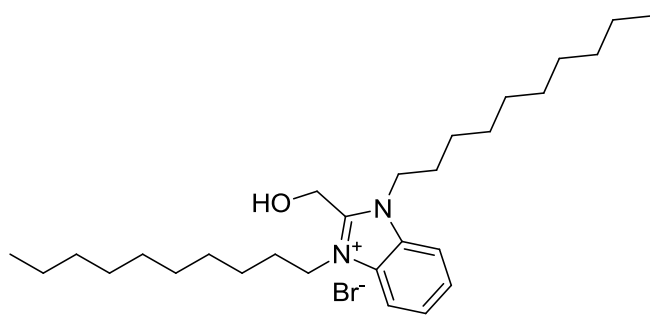
Bromure de 1,3-didecyl-2-methyl-1H-benzimidazolium 2b



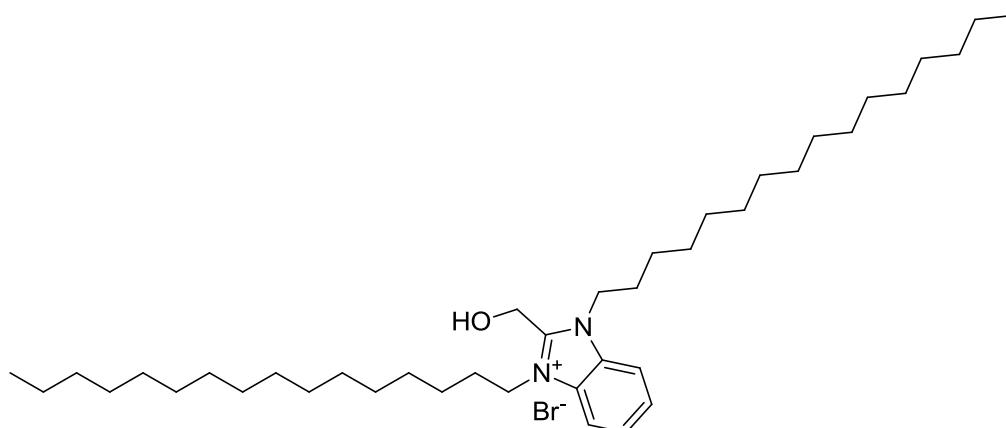
Bromure de 1,3-dihexadecyl-2-methyl-1H-benzimidazolium 3b



Bromure de 1,3-didecyl-2-(hydroxymethyl)-1H-benzimidazolium 2c

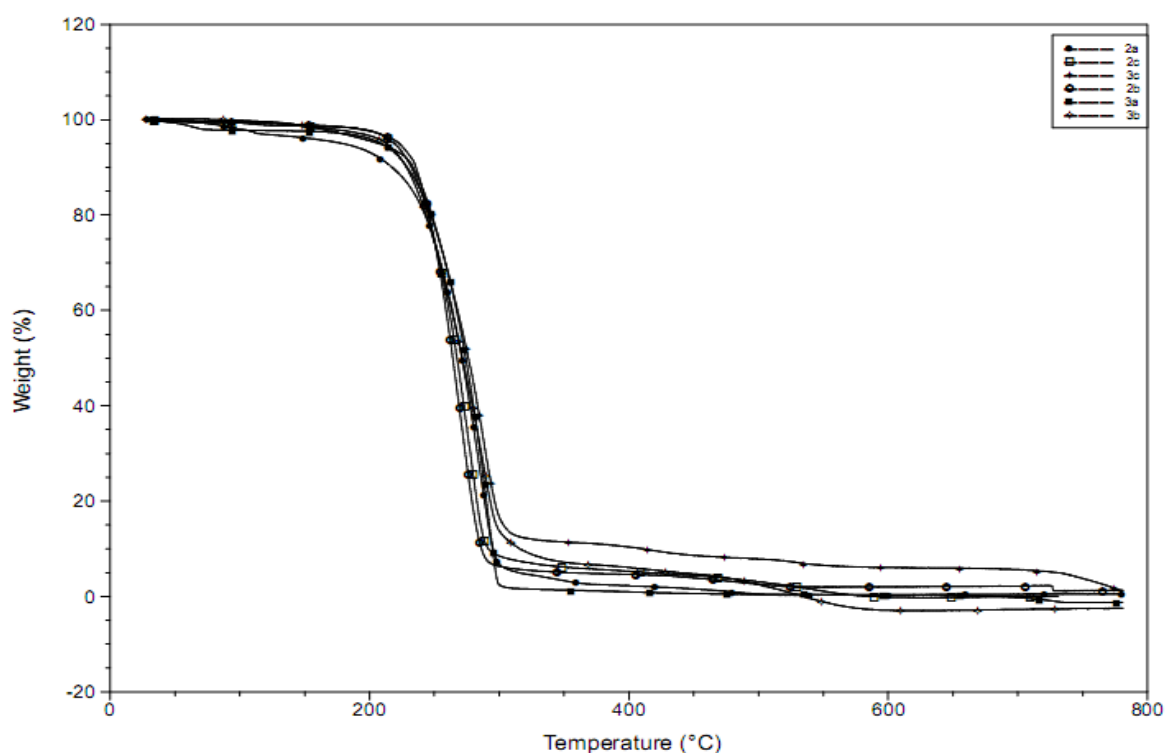


Bromure de 1,3-dihexadecyl-2-(hydroxymethyl)-1H-benzimidazolium 3c



b. Analyse thermogravimétrique des surfactants:

L'analyse thermogravimétrique des sels de benzimidazolium montre que la décomposition se produit en une seule étape, et la température à la vitesse maximale de décomposition, est similaire pour les six surfactants. Par contre les dérivés des courbes par rapport à la température des composés 2a-c et 3a-c, se fait en deux étapes. La première perte de masse est observée entre 50 et 150°C, qui peut être due à l'évaporation des solvants résiduels de recristallisation. La décomposition thermique principale des surfactants se produit vers 280°C (figure 4).



Figure

4 - Courbes de l'ATG des surfactants 2a-c et 3a-c.

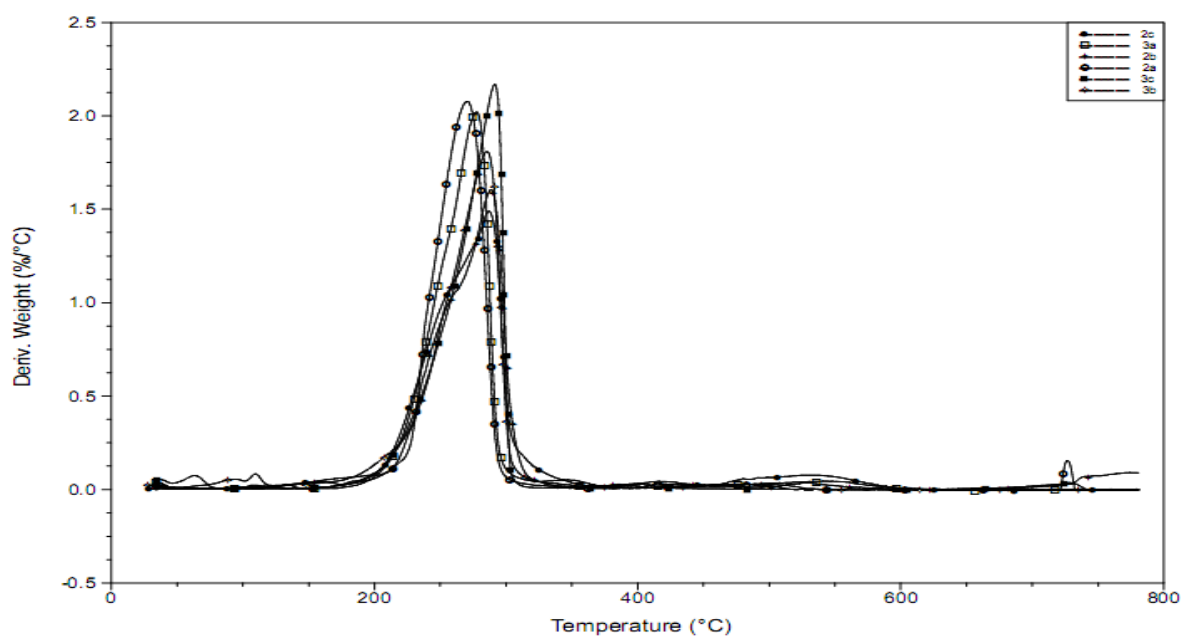


Figure 5 - Courbes de la dérivé de l'ATG des surfactants 2a-c et 3a-c.

Tableau 2

Surfactants	Perte de masse à 200°C	T° de la perte de 5% en masse	T _{Vmax} (°C)
2a	6,83	179	286
3a	3,97	209	292
2b	3,35	213	271
3b	4,43	219	289
2c	2,32	207	277
3c	2,40	223	286

T_{Vmax} : La température à la vitesse maximale de décomposition.

La décomposition thermique du surfactant 2a (perte de masse à 5%) commence à 179°C. Les autres surfactants atteignent ce niveau entre 207°C (2c) et 223°C (3c). La température à la vitesse maximale de décomposition est de 271°C pour (2b) et de 286 °C pour (3c). Ceci montre que les sels de benzimidazolium présentent une bonne stabilité thermique, en tenant en compte que la température de mise en oeuvre des polymères est dans les environs de 200°C.

V.7.2. Argile organophile

Après avoir synthétisé de nouvelles séries de surfactants, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des argiles organophiles, en utilisant les sels cationiques précédemment préparés. Pour envisager l'effet de la nature du groupement en position 2 et la chaîne aliphatique en position 1 et 3 du cation benzimidazolium sur la stabilité thermique et la distance interfolaire (d_{001}), nous avons étudié des benzimidazoliums ayant un hydrogène, un groupe méthyle et un groupe hydroxyméthyle en position 2 avec des chaînes contenant 10 et 16 carbones.

Le mode opératoire suivi est le suivant :

Dans un erlenmeyer de 250 mL contenant un barreau magnétique, on introduit 100 mL d'un mélange d'eau/éthanol et 2.5 g de la montmorillonite ; le mélange est porté à une température de 80°C, sous une forte agitation. Après une heure d'agitation, est ajoutée une solution du bromure de benzimidazolium dans l'éthanol correspondant à 2 fois la capacité d'échange cationique de l'argile (CEC). L'ensemble est chauffé à 80 °C, après 3 heures d'agitation. L'argile est récupérée par filtration, puis lavée 3 fois à l'eau distillée chaude. Ensuite, l'argile est séchée à 60 °C pendant 12 heures avant d'être broyée. (Figure 6)

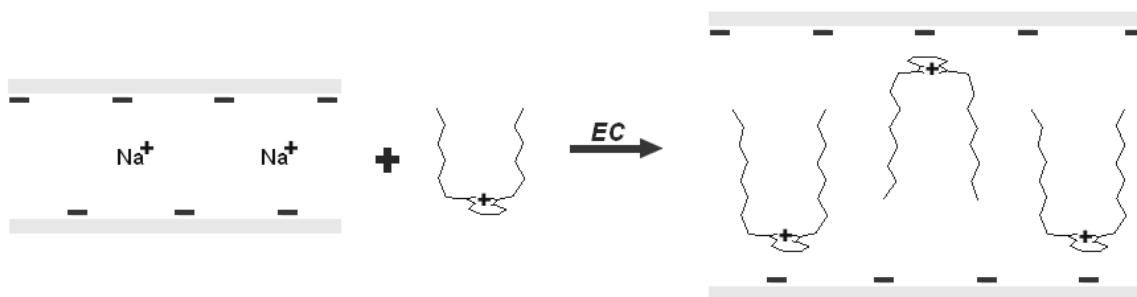


Figure 6 - Réaction d'échange cationique

a. Infrarouge (IRFT)

Les spectres IR permettent de mettre en évidence la présence de certaines bandes de vibration caractéristiques des fonctions propres aux argiles, ainsi que celle de la matière organique par l'apparition des différentes bandes d'absorption correspondant aux ions benzimidazolium.

Dans le spectre de la MMT modifiée, on note, en particulier, la présence des bandes caractéristiques de la MMT-Na (bande de vibration de valence de OH pour Al(OH) vers 3625 cm^{-1} , et celle de déformation à 912 cm^{-1} ; des bandes de déformation des groupements Al-O-Si et Si-O-Si vers 513 cm^{-1} et 430 cm^{-1} respectivement), ainsi que les bandes caractéristiques du surfactant intercalé (bandes de vibration de valence

du groupement méthylène (CH_2) de la longue chaîne vers 2921 cm^{-1} et 2852 cm^{-1}) démontrant l'efficacité de l'échange cationique.

L'analyse par spectroscopie IRTF a permis de confirmer la présence des ions alkyl ammoniums dans les argiles modifiées par échange cationique.

b. Diffraction des rayons X (détermination de la distance interfolaire)

La DRX permet d'évaluer les différentes périodicités et plus particulièrement dans notre cas, la périodicité d_{001} (permettant d'obtenir la distance entre les feuillets de l'argile) suivant la nature de surfactants et la longueur de la chaîne alkyle.

Nous avons remarqué un élargissement de l'espace interfolaire de la montmorillonite modifiée, illustré par un déplacement sensible du plan de diffraction (001) vers les plus petits angles. En effet, la substitution des cations interfolaires par les ions benzimidazoliums provoque un écartement de l'espace interfolaire du fait de l'échange cationique. (Figure 7)

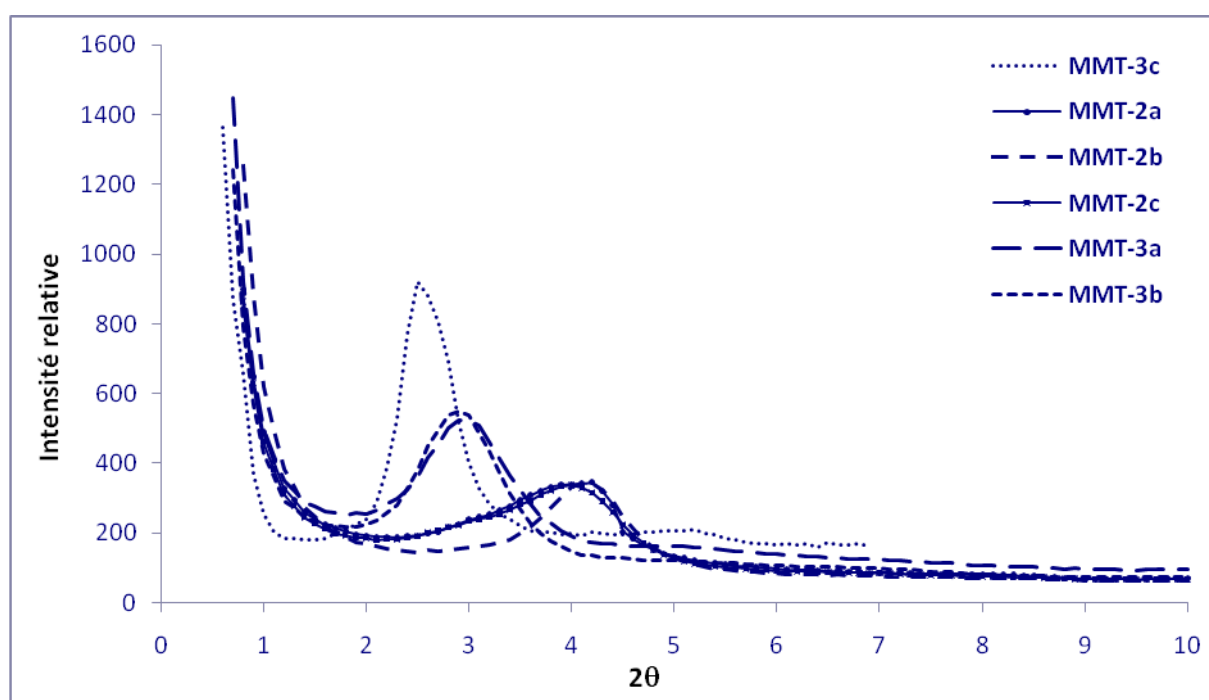


Figure 5 - Diffractogrammes de rayons X pour différentes argiles modifiées

Les résultats obtenus par DRX pour la montmorillonite traitée avec les différents types des sels de benzimidazolium, la montmorillonite sodique et la Cloisite 20A et 30B, sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 - Valeurs de la périodicité d_{001} (nm) de la montmorillonite traitées avec différents sels de benzimidazolium.

Argile/argile modifiée	d_{001} (nm)
Cloisite- Na^+	1,17
Cloisite20A	2,42
Cloisite30B	1,82
MMT-2a	2,10
MMT-2b	2,16
MMT-2c	2,22
MMT-3a	2,94
MMT-3b	3,04
MMT-3c	3,54

Les cations ammoniums aliphatiques augmentent la distance interfolaire de 1.17 nm à 1.82 nm (Cloisite 30B) et 2.42 nm (Cloisite 20A). La montmorillonite modifiée par les différents sels du benzimidazolium montrent une gamme de distance interfolaire de 2.10 nm (MMT-2a) à 3.54 nm (MMT-3c) ; cette différence dépend de l'organisation des ions benzimidazoliums dans l'espace interfolaire, ainsi que de la quantité des matières organiques échangées. Dans notre cas la seule différence entre les deux argiles modifiées MMT-3c et MMT-3b, concerne la nature du substituant en position 2. Le remplacement du groupe méthyle par un groupe hydroxyméthyle, permet d'augmenter la distance interfolaire de 0.50 nm.

Il est à noter également qu'en augmentant la chaîne alkyle de six carbones, on passe d'une valeur de d_{001} de 2.05 à 3.54 nm.

c. L'analyse thermogravimétrique des argiles modifiées

La figure 8 montre les courbes de l'ATG et les dérivés des courbes de l'ATG pour la montmorillonite modifiée avec différents surfactants en comparaison avec la Cloisite 20A et 30B.

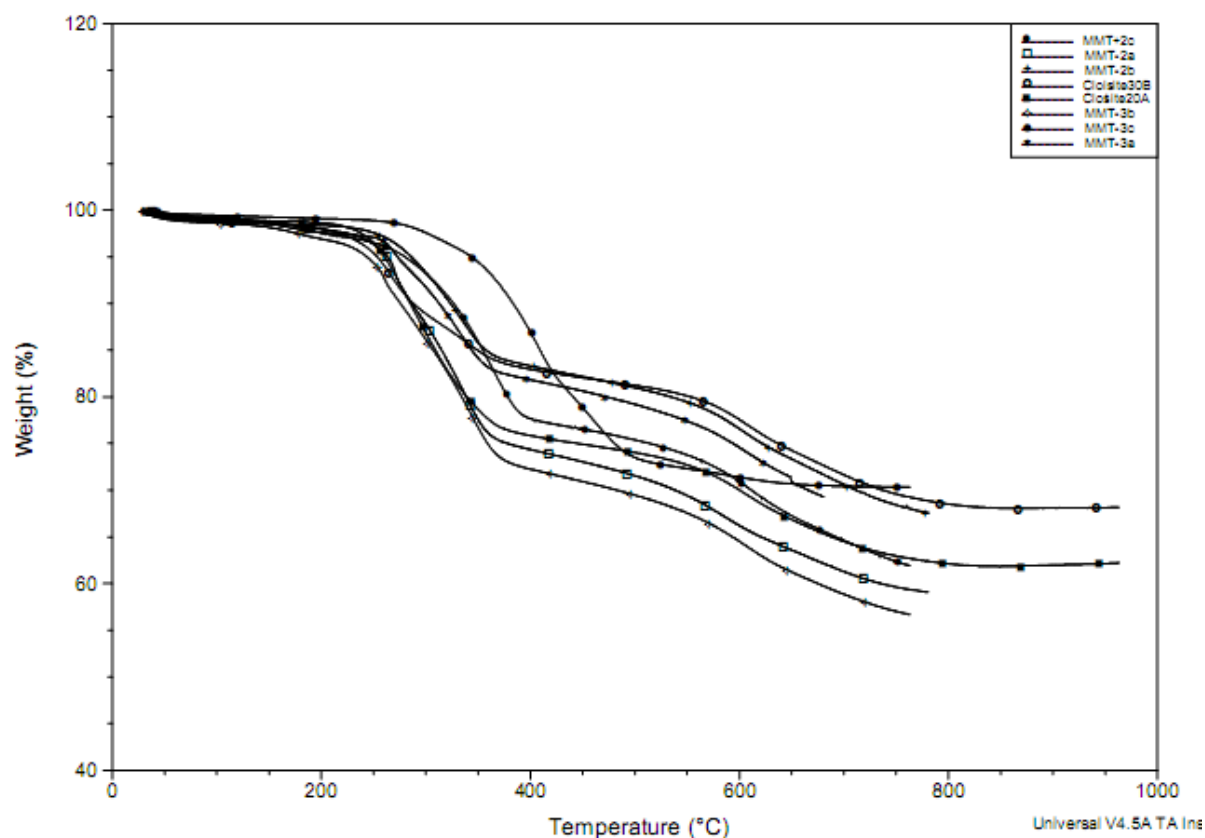


Figure 6 : Courbe de l'ATG des argiles modifiées

Le tableau 4 résume les différents résultats obtenus. En utilisant la perte de masse à 5% comme indicateur de la stabilité thermique des argiles modifiées, les Cloisite 20A et 30B ont montré une dégradation thermique à 260 et 253 °C suivies par MMT-3a (263°C), MMT-2a (273°C), MMT-2c (280°C), MMT-2b (286°C) et MMT-3c (344°C), alors que MMT-3b montre une stabilité inférieure.

Tableau 4 - La masse résiduelle d'argile à différente température

Organoclays	T° de la perte de 5%	T° à la vitesse maximale de décomposition	% massique de surfactant
Cloisite 20A	260	285	22,50
Cloisite 30B	253	269	16,02
MMT-2a	273	334	11,83
MMT-2b	286	337	14,85
MMT-2c	280	367	16,61

MMT-3a	263	338	14,51
MMT-3b	244	344	14,70
MMT-3c	344	409	19,77

La montmorillonite modifiée par les sels de benzimidazolium se décomposent à des températures supérieures à celle modifiée par les sels d'ammonium (Cloisite 20A et 30B). Les surfactants avec de longues chaînes aliphatiques $C_{16}H_{33}$ (3a, 3b et 3c) conduisent à des argiles organophiles thermiquement plus stables. Cependant la présence d'un groupement hydroxyméthyle en position 2 du benzimidazole joue un rôle très important dans la stabilité thermique (MMT-3c).

L'exposition des matériaux pendant une longue durée à la température de mise en oeuvre des polymères, donne une indication très importante sur la stabilité thermique. Ceci est dû au fait que l'équilibre du système est généralement atteint, après de longues périodes d'exposition à des températures élevées. Dans notre étude les argiles modifiées ont été exposées à 200 °C pendant 50 minutes. (Figure 7)

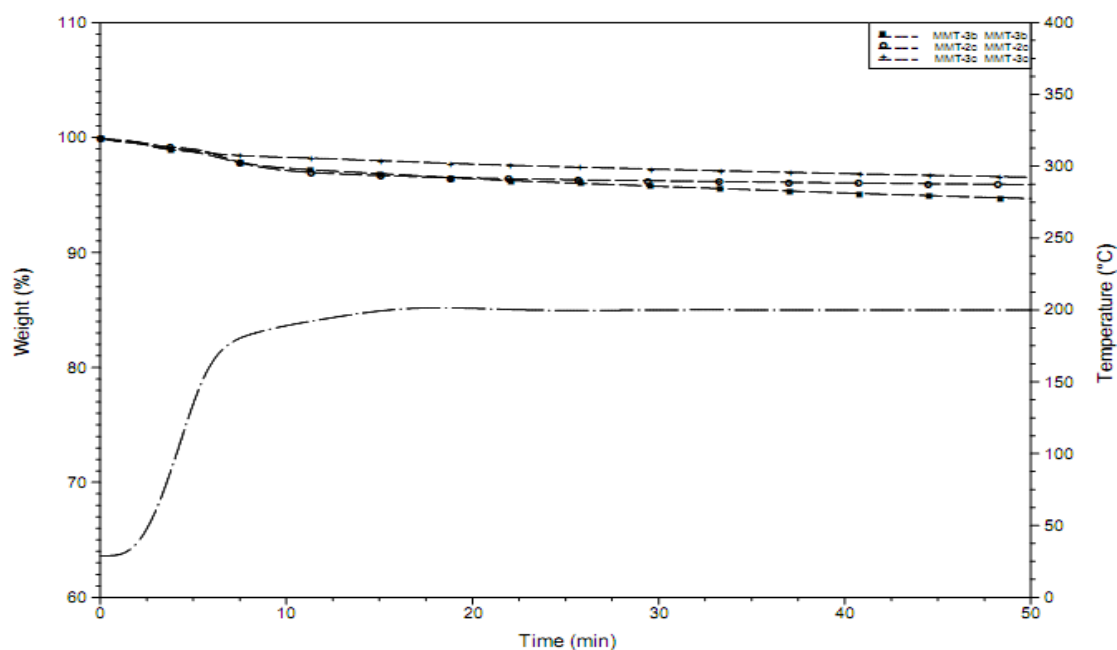


Figure 8 - Courbes isothermes de l'ATG des MMT-cations de benzimidazolium

Les argiles modifiées avec les sels de benzimidazolium ont montré une grande stabilité thermique dans les expériences isothermes. La perte de masse s'est produite au début des expériences (surfactant à la surface, humidité), puis la masse est restée presque constante. La perte moyenne de masse se situait entre 1,5 et 2%. La montmorillonite modifiée avec le bromure du 1,3-di-hexadécyl-2-hydroxyméthylbenzimidazolium (MMT-3c) par rapport aux autres argiles organophiles.

V.7.3. PP/MMT-benzimidazolium nanocomposites à l'état fondu

a. Diffraction des rayons X des nanocomposites à base de polypropylène

Les diffractogrammes (Figure 10) montrent qu'il n'y a aucun pic relatif à la MMT-organophile, indiquant ainsi que la MMT-organophile est peut-être complètement dilaminée et exfoliée dans la matrice polypropylène. (Figure 9)

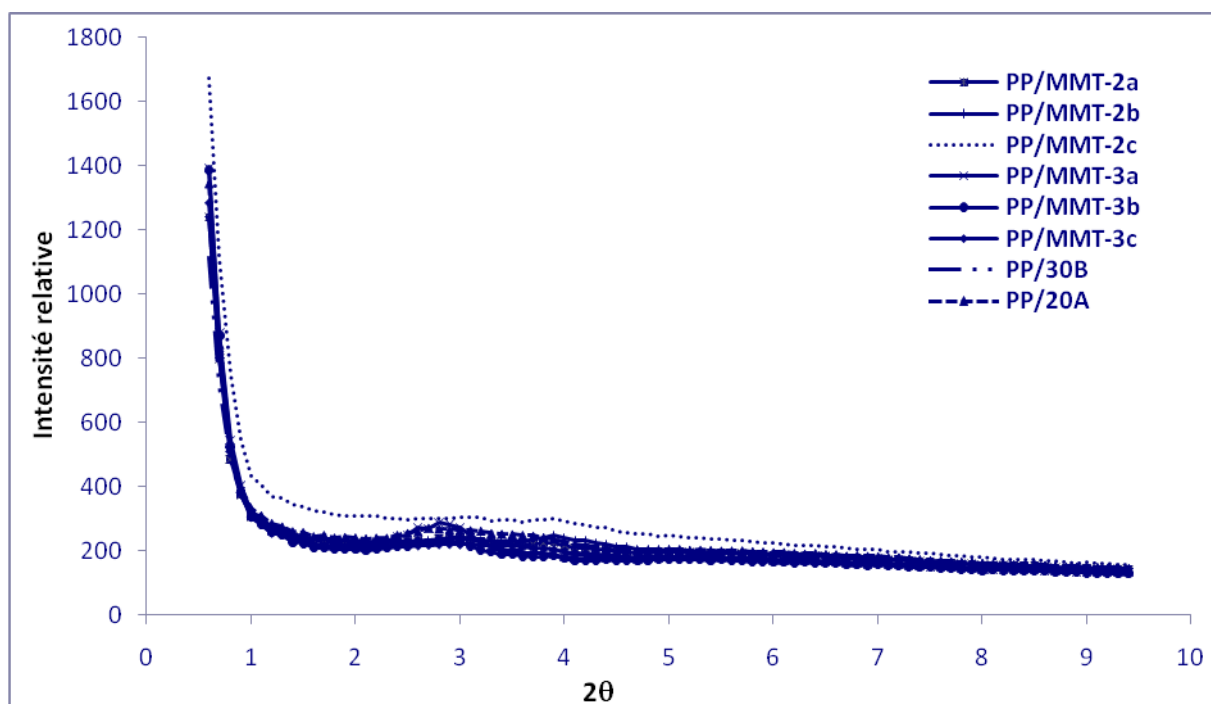


Figure 10 - Diffractogrammes de rayons X de différentes nanocomposites

b. Stabilité thermique des nanocomposites

Les mêmes échantillons analysés par DRX ont été étudiés par analyse thermogravimétrique et comparés aux courbes ATG de la matrice pur.

Les résultats obtenus (Figure 11) montrent que l'ajout d'une quantité de 3% en masse de la montmorillonite organophile rend le polypropylène plus stable thermiquement.

A une température de 375°C le polypropylène pur se dégrade complètement (résidu = 0%), alors que les nanocomposites **PP/MMT-3a**, **PP/MMT-3b** et **PP/MMT-3c** ne perdent que 23 à 26% de leur masse initial.

En général, la présence d'argile dans la matrice polymère tend à augmenter la stabilité thermique du polymère (Réf. 14 Chigwada et al, 2006). Les courbes de l'ATG de polypropylène ont montré une perte de masse

importante à partir d'environ 273 °C et se terminant vers 370 °C. La perte de masse pour PP eu lieu dans une étape de décomposition, sans résidus carbonés. Les courbes de l'ATG des nanocomposites ont été déplacées vers des températures plus élevées, indiquant une meilleure stabilité thermique, dépendant de la nature l'argile organophile utilisée dans chaque cas.

La figure 11 montre des courbes d'ATG de nanocomposites PP avec 3% de la montmorillonite modifiée.

Les nanocomposites à base de Cloisite 20A et 30B commencent à se décomposer à des températures relativement faibles, probablement en raison de la faible stabilité thermique de l'argile organophile correspondante. La MMT modifiée avec 3a, 3b et 3c offrent la meilleure stabilité thermique avec le PP. Le tableau 5 indique les températures correspondantes à différents niveaux de décomposition thermique ou de décomposition maximale au cours de l'ATG.

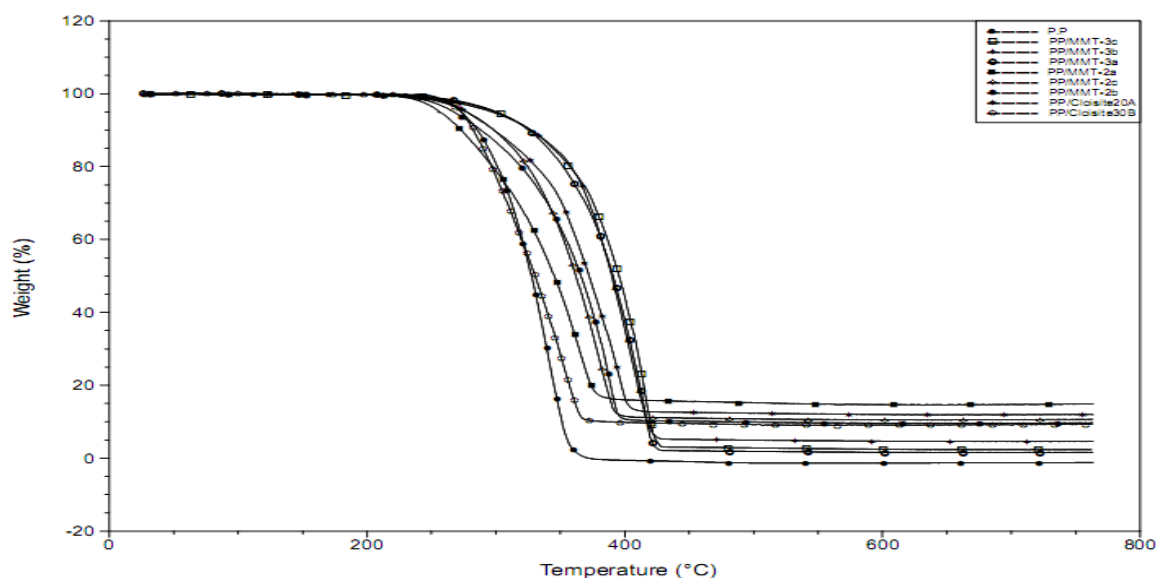


Figure 11 - Courbes de l'ATG des nanocomposites

La modification de l'argile selon l'invention augmente la capacité d'échange cationique deux (2) fois.

La montmorillonite a été modifiée avec six surfactants dérivés du sel de benzimidazolium synthétisés dans les conditions de la catalyse par transfert de phase. Les MMT- ions benzimidazoliums, ont montré une stabilité supérieure à celles modifiées par des sels d'ammonium aliphatiques. Le degré d'amélioration de la stabilité thermique dépend de la nature des substituants en position 2 et de la longueur de la chaîne alkyle. Ainsi, la plus grande stabilité thermique est observée lorsque le carbone en position 2 du benzimidazole, porte le groupe hydroxyméthyle et les atomes d'azote en positions 1 et 3 sont liés à des chaînes alkyles de 16 atomes de carbone.

L'ajout de 3% de l'argile modifiée avec des sels de benzimidazolium, conduit à une stabilité thermique des nanocomposites atteignant 395 °C, pour une perte de masse de 5%.

Tableau 5 - La température à différentes masse résiduelles

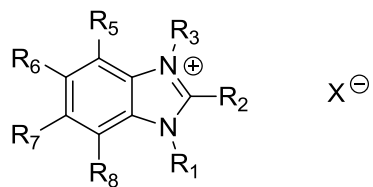
Perte de masse	PP	PP/20A	PP/30B	PP/MMT-2a	PP/MMT-2b	PP/MMT-2c	PP/MMT-3a	PP/MMT-3b	PP/MMT-3c
5%	273	277	273	256	267	278	301	297	300
10%	286	299	283	273	289	298	325	327	327
20%	301	331	297	297	319	325	352	358	357
50%	328	372	330	345	366	362	391	390	395

Références

- [Réf. 1] Theng BKG. Clay Miner 1970; 18:357-62.
- [Réf. 2] Davis CH., Mathis L.J., Gilman JW, Schiraldi DA, Shields JR, Trulove P., J. Polym. Sci. Part B : Polym Phys 2002 ; 40 : 2661-6.
- [Réf. 3] VanderHart D.L., Asano A., Gilman J.W., Macromolécules 2001 ; 34 : 3919.
- [Réf. 4] VanderHart D.L., Asano A., Gilman J.W., Chem. Mater. 2001; 13 (10) : 3796-809.
- [Réf. 5] Shah R.K., Paul D.R., polymère 2006 ; 47 : 4084.
- [Réf. 6] Fornes T.D., Yoon, Paul D.R., polymère 2003 ; 44 : 7545-56.
- [Réf. 7] Yoon P.J., Hunter D.L., Paul D.R., polymère 2003 ; 44 : 5323-39.
- [Réf. 8] Yoon P.J., Hunter D.L., Paul D.R., polymère 2003 ; 44 : 5341 - 54.
- [Réf. 9] Xie W., Gao Z., casserole W., Hunter D., Singh A., Vaia R., Chem. Mater. 2001; 13: 2979-90.
- [Réf. 10] Gilman J.W., Awad W.H., Davis R.D., Harris R.H., Davis C., Chem. Mater. 2002; 14 : 3776-85.
- [Réf. 11] Zhu J., Uhl F.M., Morgan A.B., Wilkie C.A., Chem. Mater. 2001; 13 (12): 4649-54.
- [Réf. 12] Zhu J., Morgan , Lamelas F.J., Wilkie C.A., Chem. Mater 2001 ; 13 : 3774-80.
- [Réf. 13] Zhang J., Jiang D.D., Wilkie C.A., Thermochim Acta 2005 ; 430 : 107-13.
- [Réf. 14] Chigwada G., Wang D., Wilkie C.A., Polym. Degrad. Stab. 2006; 91: 848-55.
- [Réf. 15] Choi S., Lee K. M., Han C. D., Macromolecules, 2004; 37, 7649-62

VI. Revendications :

1. Un surfactant de formule (I)



caractérisé en ce que :

R1 : C_nH_{2n+1} avec $n = 1 - 20$; $C_nH_{2n}-OH$ avec $n = 1 - 4$; ou $C_nH_{2n}-SO_3H$ avec $n = 1 - 4$;

R2 : C_nH_{2n+1} avec $n = 0 - 20$; $C_nH_{2n}-OH$ avec $n = 1 - 4$; ou $C_nH_{2n}-SH$ avec $n = 1 - 4$;

R3 : C_nH_{2n+1} avec $n = 1 - 20$; $C_nH_{2n}-OH$ avec $n = 1 - 4$; ou $C_nH_{2n}-SO_3H$ avec $n = 1 - 4$;

R5 : H, Cl, CH_3 , NO_2 , CN, SO_3H , Br, NH_2 ou CO_2H ;

R6 : H, Cl, CH_3 , NO_2 , CN, SO_3H , Br, NH_2 ou CO_2H ;

R7 : H, Cl, CH_3 , NO_2 , CN, SO_3H , Br, NH_2 ou CO_2H ;

R8 : H, Cl, CH_3 , NO_2 , CN, SO_3H , Br, NH_2 ou CO_2H ; et

X^- : Cl^- , Br^- , I^- , $CH_3SO_4^-$, $C_6H_5SO_3^-$, ou CH_3COO^- .

2. Le surfactant selon la revendication 1, caractérisé en ce que :

$R_1, R_3 = C_{16}H_{33}$; R_2 est CH_2-OH ; R_5, R_6, R_7 et $R_8 = H$, et $X^- = Br^-$.

3. Le surfactant selon la revendication 1, caractérisé en ce que :

$R_1, R_3 = C_{10}H_{21}$; R_2, R_5, R_6, R_7 , et $R_8 = H$, et $X^- = Br^-$.

4. Le surfactant selon la revendication 1, caractérisé en ce que :

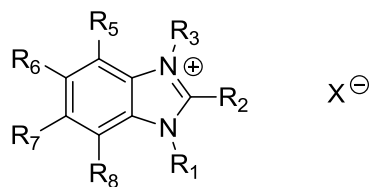
$R_1, R_3 = C_{16}H_{33}$; R_2, R_5, R_6, R_7 et $R_8 = CH_3$, et $X^- = Br^-$.

5. Le surfactant selon la revendication 1, caractérisé en ce que :

$R_1, R_3 = C_{16}H_{33}$; $R_2 = C_1$; R_5, R_6, R_7 et $R_8 = H$ et $X^- = Br^-$.

6. Une argile modifiée caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un des surfactants définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

7. Procédé de préparation d'un surfactant de formule (I)



dans lequel

R₁ : C_nH_{2n+1} avec n = 1 - 20 ; C_nH_{2n}-OH avec n = 1 - 4; ou C_nH_{2n}-SO₃H avec n = 1 - 4;

R₂ : C_nH_{2n+1} avec n = 0 - 20 ; C_nH_{2n}-OH avec n = 1 - 4; ou C_nH_{2n}-SH avec n = 1 - 4;

R₃ : C_nH_{2n+1} avec n = 1 - 20 ; C_nH_{2n}-OH avec n = 1 - 4; ou C_nH_{2n}-SO₃H avec n = 1 - 4;

R₅ : H, Cl, CH₃, NO₂, CN, SO₃H, Br, NH₂ ou CO₂H;

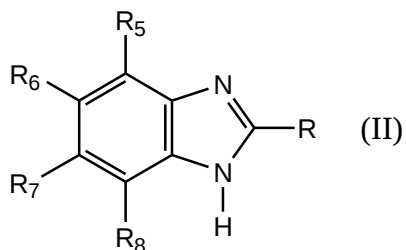
R₆ : H, Cl, CH₃, NO₂, CN, SO₃H, Br, NH₂ ou CO₂H;

R₇ : H, Cl, CH₃, NO₂, CN, SO₃H, Br, NH₂ ou CO₂H;

R₈ : H, Cl, CH₃, NO₂, CN, SO₃H, Br, NH₂ ou CO₂H; et

X⁻ : Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃SO₄⁻, C₆H₅SO₃⁻, ou CH₃COO⁻,

et caractérisé en ce que le procédé comprend la réaction d'un composé de formule (II)



dans lequel

R, R₅, R₆, R₇ et R₈ sont tel que défini précédemment, avec un composé de formule (III)

X-R₉ (III)

dans lequel

X est Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃SO₄⁻, C₆H₅SO₃⁻, ou CH₃COO⁻ et

R₉ est C_nH_{2n+1} avec n = 1 - 20 ; C_nH_{2n}-OH avec n = 1 - 4; ou C_nH_{2n}-SO₃H avec n = 1 - 4,

en présence d'une base, un solvant et un catalyseur de transfert de phase pour obtenir le surfactant de formule (I).

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le solvant aprotique polaire choisit parmi le groupe constitué par l'acétone, la méthyle éthyle acétone, le diméthyl sulfoxide, le diméthyl formamide, l'acétonitrile, l'acétate d'éthyle et la pyridine.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le solvant est le diméthyl formamide.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que la base est choisie parmi le groupe constitué par le carbonate de lithium, le carbonate de sodium, le carbonate de potassium et le carbonate de césium.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la base est le carbonate de potassium.

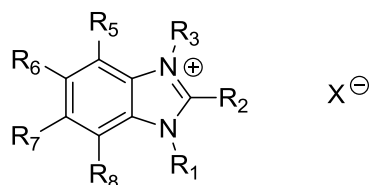
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que le catalyseur de transfert de phase est choisi parmi le groupe constitué des sels d'ammonium quaternaires et les sels de phosphoniums.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le catalyseur de transfert de phase est le bromure de tetra-n-butylammonium.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le procédé est réalisé à température ambiante.

VI. ABRÉGÉ

Un surfactant, une argile modifiée avec un surfactant, les procédés de préparation décrits, ainsi que les nanocomposites polymères produits à partir de l'argile modifiée. Le surfactant de formule (I)



caractérisé en ce que :

R₁ : C_nH_{2n+1} avec n = 1 - 20 ; C_nH_{2n}-OH avec n = 1 - 4; ou C_nH_{2n}-SO₃H avec n = 1 - 4;

R₂ : C_nH_{2n+1} avec n = 0 - 20 ; C_nH_{2n}-OH avec n = 1 - 4; ou C_nH_{2n}-SH avec n = 1 - 4;

R₃ : C_nH_{2n+1} avec n = 1 - 20 ; C_nH_{2n}-OH avec n = 1 - 4; ou C_nH_{2n}-SO₃H avec n = 1 - 4;

R₅ : H, Cl, CH₃, NO₂, CN, SO₃H, Br, NH₂ ou CO₂H;

R₆ : H, Cl, CH₃, NO₂, CN, SO₃H, Br, NH₂ ou CO₂H;

R₇ : H, Cl, CH₃, NO₂, CN, SO₃H, Br, NH₂ ou CO₂H;

R₈ : H, Cl, CH₃, NO₂, CN, SO₃H, Br, NH₂ ou CO₂H; et

X⁻ : Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃SO₄⁻, C₆H₅SO₃⁻, ou CH₃COO⁻.

CHAPITRE III

Modification of

Montmorillonite by Novel

Geminal Benzimidazolium

Surfactant and its Use for the

Preparation of Polymer

Organoclay Nanocomposites

M. El Achaby, H. Ennajih, F.Z. Arrakhiz, A. El Kadib, R. Bouhfid, E. Essassi, A. Qaiss, *Composites: Part B* 51 (2013) 310–317.

RESUME

I. Abstract

A new benzimidazolium derivative, the benzimidazolium-N,N'-hexadecane-2-hydroxy-ethyl bromide (Bz) featuring two geminal hexadecyl hydrophobic buttress has been synthesized and used for the functionalization of sodium montmorillonite (MMT-Na) via cationic exchange process. The resulting benzimidazolium-modified MMT (MMT-Bz) exhibits a large dspacing of 3 nm between silicate layers and shows a high thermal stability compared to the commonly used clay modified alkyl ammonium salts (cloisite 20A and cloisite 20B). MMTBz was incorporated in high density polyethylene (HDPE) matrix via melt mixing method to produce HDPE/MMT-Bz nanocomposites. The microstructure and the morphology of these nanocomposites were studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electronic microscopy (SEM). The dispersion state of the organoclay within HDPE was monitored by UV-Vis spectroscopy and melt rheology. A more homogeneous dispersion or a greater content of the MMT-Bz in the matrix produced stronger solid-like and non-terminal behavior in the nanocomposites. Tensile properties and thermal stability were evaluated and discussed on the basis of the amount of clay incorporated within the nanocomposites. The intercalated structure in the nanocomposites, resulting from both the better dispersion/distribution of clay nanoplatelets and their strong interaction with the polymer chains, provides the driving force to significantly enhance the HDPE properties.

Keywords: A. Polymer-matrix composites (PMCs); A. Nano-structures; Organoclay.

II. Introduction

The past decade has witnessed tremendous development in the use of organically modified clays as nanoscale-reinforcing agents for polymer materials [1-2]. The use of functionalized layered silicates enables spectacular enhancement of the mechanical, thermal and rheological properties of the targeted polymer nanocomposites even at very low filler loading [3]. This improvement in the polymer-layered silicates nanocomposite properties is related to several factors including i) the intrinsic properties of the chosen clay (nanometric scale, high aspect ratio, large surface area) [4], ii) the synergistic interaction between the polymer and the inorganic fillers and iii) the unique intercalation and/or exfoliation microstructure characteristics. This makes layered silicates excellent candidates as reinforcing materials for polymers in multifunctional nano-composites [3].

To access these polymeric-based materials, melt intercalation is undoubtedly the most promising method. It is industrially preferred for processing thermoplastic polymer-based nanocomposites as it can be performed without use of solvents and by considering conventional tools for processing (extrusion process). However, due to its hydrophilic character, layered silicates suffer from lower compatibility with a broad range of industrially useful hydrophobic polymers. Thus, to produce high performance polymer-clay nanocomposites via melt mixing approach, several factors have to be optimized. First, good compatibility has to be created at the clay-polymer interface. This task can be performed by adjusting the mineral charge surface-polarity by exchanging sodium cations located within the galleries by organic cations. Second, high quality of distribution in size and dispersion of clay nano-platelets within the polymer matrix is a fundamental prerequisite. Third, the clay nanoplatelets have to be of good thermal stability to enable processing of the nanocomposites at high temperature [5-6]. Furthermore, the initial basal spacing of the modified montmorillonite galleries plays a pivotal role in determining the potential for polymer intercalation and clay mineral delamination. Modified montmorillonite with smaller interlayer distance can hinder efficient polymer intercalation because of diffusion limitations [6]. The more ubiquitous and commercially available surfactants are length chains quaternary ammonium salts. For instance, a mixture of C14, C16 and C18 hydrophobic dimethylammonium chloride and bis-2-hydroxyethyl methylammonium chloride are respectively used for the modification of the commercial cloisite 20A and 30B. These amphiphilic molecules can be introduced within the interlayer galleries of montmorillonite by cationic exchange with Na, resulting in: i) increasing the gallery spacing, ii) lowering the surface energy of the silicate-surface and iii) improving wetting with the polymer matrix [7-8]. Unfortunately, the main disadvantage of the ammonium salt intercalated clay concerns their low thermal stability. Their degradation takes place at temperature as low as 180 °C [9] due to the Hofmann elimination, a fact that limits considerably their incorporation into the polymer matrix by using melt intercalation method

at high temperature [10-11]. Indeed, more persistent, robust and thermally stable modified clays are highly desirable in order to prepare nanocomposites with superior properties by intercalation process in molten state. To circumvent this potential drawback, the use of another class of stable surfactants can offer a new alternative to the ammonium salts [12-15]. In this direction, numerous studies have demonstrated the good thermal stability of ionic liquids with respect to the alkyl ammonium cations [16-17]. This prompted us to investigate the synthesis of new rationally designed surfactant possessing cyclic benzimidazolium head group substituted moreover by two geminal hydrophobic fragments. This cationic surfactant is intercalated within the interlayer space of montmorillonite by ionic exchange. This intercalation induces a significant expansion of the distance between the clay layers due to the presence of bulky alkyl chains and the bi-cyclic aromatic groups. Interestingly, the resulting MMT-Bz shows a high thermal stability compared to the commercially available cloisite 20A and cloisite 30B. This thermally stable MMT-Bz is incorporated into a high-density polyethylene (HDPE) via melt mixing technique to produce HDPE/MMT-Bz nanocomposites with intercalated microstructure. The resulting nanocomposites were characterized and discussed on the basis of their structural, thermal, rheological and mechanical properties.

III. Experimental Methods

III.1. Materials

Three different commercial clays (pristine MMT-Na), and (Cloisite 20A and Cloisite 30B) were purchased from Southern Clay Products Co and used as received. Hexadecyl bromide, N,N-dimethylformamide, HCl 37%, potassium carbonate and tetra-n-butylammonium bromide were purchased from Sigma Aldrich. High density polyethylene (HDPE, Hostalen ACP 5831 D) was obtained from LyondellBasell Industries.

2.2. Synthesis of 2-(1-hydroxyethyl)-1,3-dihexadecyl-benzimidazolium bromide

The synthesis of 2-(1-hydroxyethyl)-1,3-dihexadecyl-benzimidazolium bromide has been performed in two steps. First, 2-(1-hydroxyethyl)benzimidazole was prepared according to the procedure previously described [18]. The second step consists in dissolving 2-(1-hydroxyethyl)benzimidazole (2 g; 12.33 mmol) in 60 mL of dimethylformamide (DMF) under stirring. To this solution, a mixture of hexadecyl bromide (7.92 mL; 25.90 mmol), potassium carbonate (3.58 g; 25.90 mmol) and a catalytic amount of tetra-n-butylammonium bromide were added. The mixture was stirred at room temperature for 24 h. The mineral salts were eliminated by filtration and the solvent was removed under reduced pressure. The residual product was crystallized with ethanol to afford crystals of 2-(1-hydroxyethyl)-

1,3- dihexadecyl-benzimidazolium bromide. The product was fully characterized by NMR and mass spectroscopy.

^1H NMR (DMSO-d_6) δ (ppm): 0.81 (t, 6H, $2\times\text{CH}_3$); 1.02-1.51 (m, 28H, $14\times\text{CH}_2$); 1.55(d, 3H, CH_3); 2.86(m, 4H, $2\times\text{NCH}_2$); 4.27(q, 1H, CH); 7.16-8.10(m, 4H, CH_{Ar}). ^{13}C NMR (DMSO-d_6) δ (ppm) : 14.3 $2\times\text{CH}_3$; 22.5 CH_3 ; 22.2-43.8 CH_2 ; 62.1 CH; 110.8, 119.1, 122.1, 122.7 CH_{Ar} ; 131.2, 135.5, 156.5 Cq. High Resolution Mass Spectrometry ESI ($m/z = 611,5868$) for $\text{C}_{41}\text{H}_{75}\text{N}_2\text{O}$.

III.2. MMT- Benzimidazolium preparation

5 g of sodium-montmorillonite were dispersed in 200 mL of water: ethanol (1:1) and vigorously stirred for 2 hours. The suspension was heated at 80 °C after which a solution of 2- (1-hydroxyethyl)-1,3-dihexadecyl-benzimidazolium bromide (2CEC) in ethanol (50 mL) was added dropwise over 1 hour. The stirring was continued for 24 hours at 80 °C. The organoclay (MMT-Bz) was isolated by centrifugation, washed by a water-ethanol (1:1) solution and then by ethanol (five times) and dried at 80°C.

2.4. HDPE/MMT- Benzimidazolium Nanocomposites Preparation

HDPE nanocomposites containing different modified clay contents (1, 3, 5 and 10 wt.%) were prepared via melt-compounding method using a minilab twin-screw mixer (Haake MinilabII) at 190 °C for 10 min with a screw speed of 150 rpm. The HDPE granules are grinded in a precision grinder (FRITSCH Pulverisette 19) equipped with a 0.2 mm sieve size and the samples were dried before mixing (60°C). Samples for characterizations and measurements were prepared by hot-press molding machine using a press carver at a temperature of 190°C. For the sake of comparison, unmodified clay (MMT-Na) filled HDPE composite samples were prepared. The nanocomposite samples are designated as HDPE0, HDPE/MMT-BzX and HDPE/MMT-NaX for neat HDPE, HDPE filled by MMT-Bz and HDPE filled by MMT-Na, respectively. X indicate the weight percent of clay derivative (1, 3, 5 and 10 wt %).

III.3. Characterization Techniques

^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker Avance (300MHz). Mass spectrum was recorded in a SYNAPT G2 HDMS (Waters) spectrometer in Electrospray Ionization (ESI) mode. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) characterization of the clay derivatives and the nanocomposite samples were carried out on Bruker D8 Discover, using the $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54184$ nm) and a GADDS detector. The angular range (2θ) was scanned from 1° to 10° at a step size of 0.02° and the working voltage and current were 45 kV and 100 mA, respectively. Fourier transforms infrared (FTIR) spectra

of were recorded using ABB Bomem FTLA 2000. Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out using a Q500 system from TA Instrument. Analyses were performed under air atmosphere by heating the samples from 25 to 800 °C at a heating rate of 10 °C.min⁻¹. Analyses of the nanocomposite samples were carried out under nitrogen atmosphere over a temperature range of 25 to 700 °C at a ramp rate of 10 °C.min⁻¹. Morphology of the samples was evaluated from a cryofracture surface using a scanning electron microscope (FEI, Quanta 200-ESEM) operating at 25 kV.

Tensile tests were performed using an Instron 8821S tensiometer according to ISO 527-2 procedure using dog-bone-shaped specimens with a gauge length of 25 mm, a width of 5 mm and a thickness of 2 mm. The stretching tests were performed at room temperature at 10 mm/min. All tests were carried out on a minimum of four samples and the reported results are average values. Dynamic rheological measurements were performed using a strain-controlled rotational rheometer (ARES-LS, Rheometric Instruments). The measurements were carried out at 190°C under small amplitude oscillatory shear mode using parallel plate geometry (25 mm diameter). The 1 mm thick sample disks were used for all tests. Frequency sweeps ranging from 100 to 0.01 Hz were applied at a strain of 3%, for which the materials exhibit a linear viscoelastic behavior as verified by previous strain sweeps. Specimens were allowed to equilibrate for approximately 5 min prior to each frequency sweep run.

III.4. Results and Discussion

III.4.1. Benzimidazolium Salt Preparation

The 2-(1-hydroxyethyl)-1,3-dihexadecyl-benzimidazolium bromide was synthesized in two steps. The first step concerns the formation of bicyclic benzimidazole by co-condensation of o-phenylene diamine and 2-methylglycolic acid as previously described [18]. The second step is performed by nucleophilic substitution of 2-(1-hydroxyethyl)-benzimidazole with two hexadecyl bromide using a phase transfer reagent under basic conditions (Figure 1). The obtained crude product was crystallized in ethanol affording the targeted benzimidazolium salt in 68% yield. The structure of this compound was unambiguously established by ¹H and ¹³C NMR and mass spectrometry (see experimental section for details). Particularly, ¹H integration indicates the presence of two hexadecyl fragments with respect to the aromatic head group ascertaining thus the double substitution at the nitrogen centers of the benzimidazolium cycle. This has been further corroborated by mass spectroscopy which provides a molar mass in the range expected for the geminal surfactant.

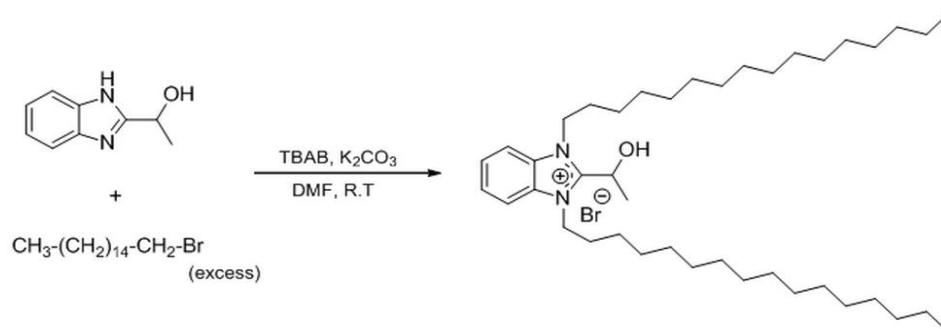


Figure 1: Synthesis of 2-(1-hydroxyethyl)-1,3-dihexadecyl-benzimidazolium bromide

III.4.2. MMT-Benzimidazolium characterization

Benzimidazolium -modified montmorillonite (MMT-Bz) was prepared via cationic exchange procedure using the above-mentioned benzimidazolium surfactant (Bz). The isolated solid material has been characterized by a set of analysis including FTIR, XRD and TGA.

The successful modification of MMT by Bz surfactant has been evidenced by FTIR analysis. Figure 2 shows the spectra of benzimidazolium salt (Bz), MMT-Bz and MMT-Na. Beside the broad signal of the Si-O-Si at 1100 cm^{-1} , the appearance in MMT-Bz of new peaks at 2925 and 2854 cm^{-1} typical of C-H stretching vibration represents a clear evidence of the existence of organic guest molecules. The presence of common peaks in benzimidazolium salt (Bz) and MMT-Bz indicated that the intercalation of the surfactant within the nano-space of the montmorillonite without altering its chemical structure.

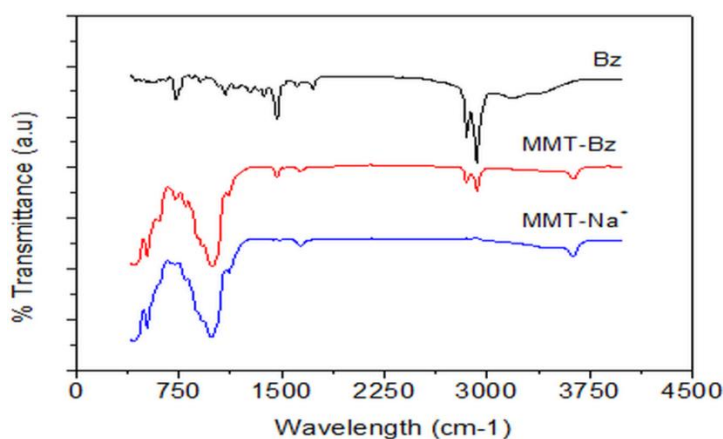


Figure 2: FTIR spectra of MMT-Bz and MMT-Na clays.

Additional insight concerning the MMT intercalation by the benzimidazolium surfactant has been gained by XRD analysis. This provides the exact value of the basal distance between lamellar MMT

layers. Figure 3 shows that (001) diffraction peak of MMT-Bz was up-shifted to $2\theta = 2.94^\circ$ compared to $2\theta = 7.65^\circ$ for the starting MMT-Na. This substantiates an increase in the d-spacing to 3 nm for the modified clay (MMT-Bz) compared to $d = 1.15$ nm in MMTNa according to the brag's equation. Although an expansion of the interlayer gallery is commonly observed for the commercially available modified montmorillonite (Cloisites 20A and 30B), a close look on the values gathered in Table 1 indicates that neither cloisite 20A ($d= 2.6$ nm) nor 30B ($d= 1.83$ nm) reach the maximum value of the expansion obtained by using our geminal surfactant as intercalating agent.

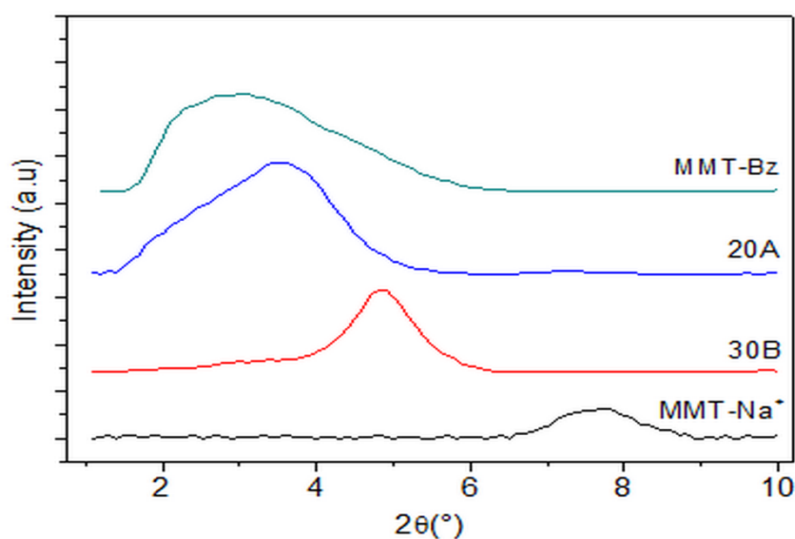


Figure 3: XRD patterns of MMT-Na, 30B, 20A and MMT-Bz clays.

This intercalation constitutes an efficient way to increase the material surface hydrophobicity which is a fundamental prerequisite for good compatibility between the polymer matrix and the montmorillonite surface.

Table 1: Main peaks (2θ), interlayer distance (d) of the MMT-Na, 30B, 20A, MMT-Bz and HDPE/MMT-Bz nanocomposites with various MMT-Bz contents calculated from WAXD analyses.

Samples	2θ (°)	d (nm)
MMT-Na	7.65	1.15
Cloisite 30B	4.83	1.83
Cloisite 20A	3.0	2.6
MMT-Bz	2.94	3.0
HDPE/MMT-Bz1	2.03	4.33

HDPE/MMT-Bz3	2.1	4.19
HDPE/MMT-Bz5	2.0	4.4
HDPE/MMT-Bz10	2.15	4.09

Thermal stability of MMT-Bz was assessed by thermogravimetric analysis (TGA) and the obtained result was compared with those obtained for Cloisites 20A and 30B. The degradation profile is shown in Figure 4. The difference in the thermal stability of these three modified montmorillonite is remarkable. To our delight, (MMT-Bz) exhibits excellent thermal stability compared to 20A and 30B. For an accurate comparison, a temperature corresponding to a weight loss of 2 % ($T_{2\%}$) has been considered. As indicated on the inset of Figure 4, MMT-Bz shows a $T_{2\%}$ of 273 °C. This temperature is higher than those observed for 20A and 30B by 44 °C and 72 °C, respectively. Interestingly, the weight loss of the MMT-Bz is still negligible at 300 °C, the temperature in which many high-temperature polymers is processed. By sharp contrast, the weight loss of 20A and 30B at this temperature rises 13 % and 11 %.

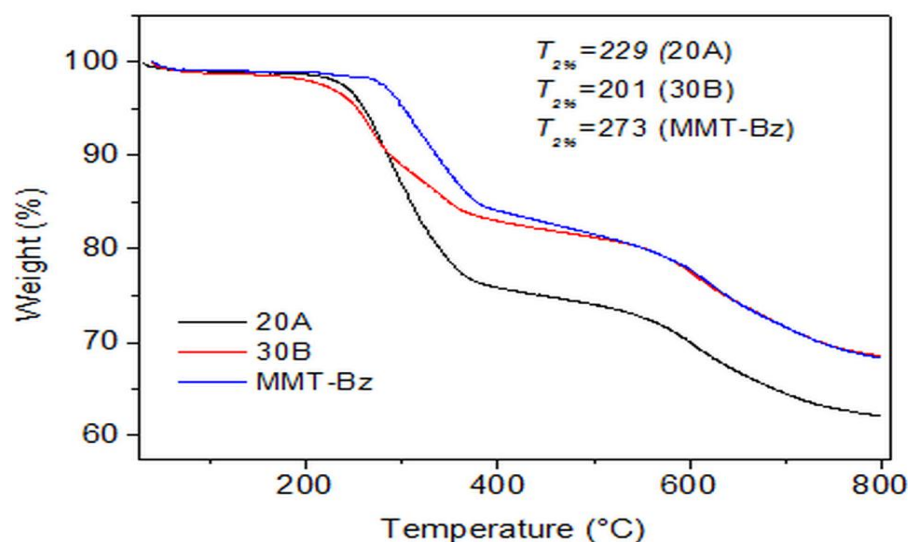


Figure 4: TGA curves of 20A, 30B and MMT-Bz clays.

III.5. HDPE/MMT- Benzimidazolium Nanocomposites

III.5.1. X-ray diffraction

With this stable MMT-Bz in hands, we embarked for the synthesis of new nanocomposite based materials using our modified montmorillonite as reinforcing agent. Indeed, various content of MMT-Bz (1, 3, 5 and 10 wt%) were subjected to mixing with high density polyethylene polymer. The quality

of adhesion at the polymer-modified clay interface and the interlayer basal spacing in the modified clay are two important factors governing the polymer intercalation and thereby affecting the rheological and mechanical properties of the resulting nanocomposites. X-ray diffraction (XRD) is the most informative and reliable technique to study the dispersion state of organoclay within the polymer matrix. Figure 5 shows the XRD patterns of MMT-Bz filled HDPE nanocomposites. Compared with that of the pristine MMTBz, the diffraction peak of (001) plane of the galleries in the nanocomposite samples was remarkably shifted to lower angles. The calculated d-spacing was expanded from 3.0 nm in MMT-Bz powder to 4.33, 4.19, 4.40 and 4.09 nm in HDPE nanocomposites containing 1, 3, 5 and 10 wt% MMT-Bz content, respectively (Table 1). This indicates that the polymer chains were intercalated into the clay galleries during the melt mixing processes due to high adhesion between MMT-Bz surface and HDPE macromolecular chains. The interlayer distance of the galleries increases with incorporating the MMT-Bz and reach its maximum by adding 5% of MMT-Bz. To sum up, XRD characterizations demonstrate that a high level of intercalation was achieved in these nanocomposite samples.

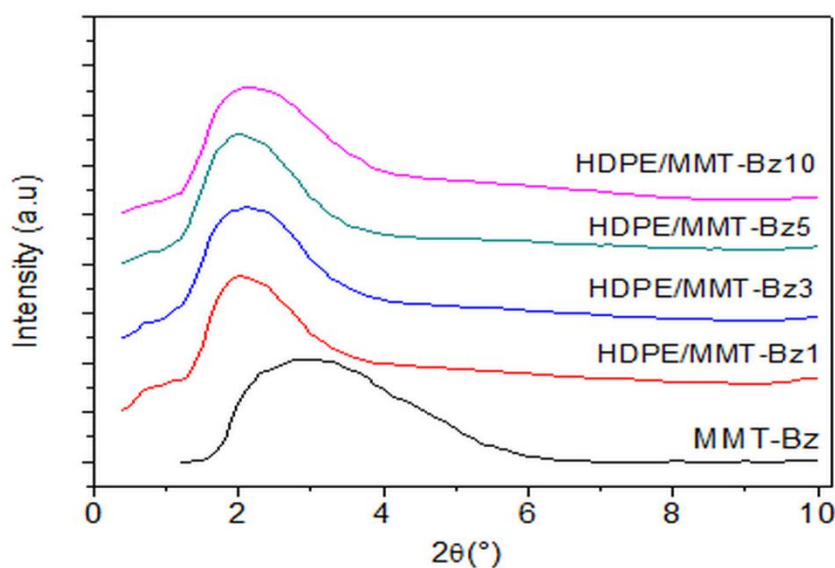


Figure 5: XRD patterns of MMT-Bz and HDPE/MMT-Bz nanocomposites with various MMT-Bz contents.

III.5.2.SEM characterization.

Scanning electronic microscopy constitute an efficient tool to investigate the morphology of the polymer-organoclay silicate nanocomposites and provide much valuable information at the microscale level [19]. Figure 6 shows the SEM images of the cryofracture surface of HDPE nanocomposites containing 1, 3 and 5 wt.% MMT-Bz content. The micrographs show that the MMT-Bz are uniformly

dispersed in the HDPE matrix with small amount of agglomerates, especially at high loading of MMT-Bz. In all selected samples, no presence of bulk aggregation or separated phases were observed witnessing thus on a good homogeneity within the whole material.

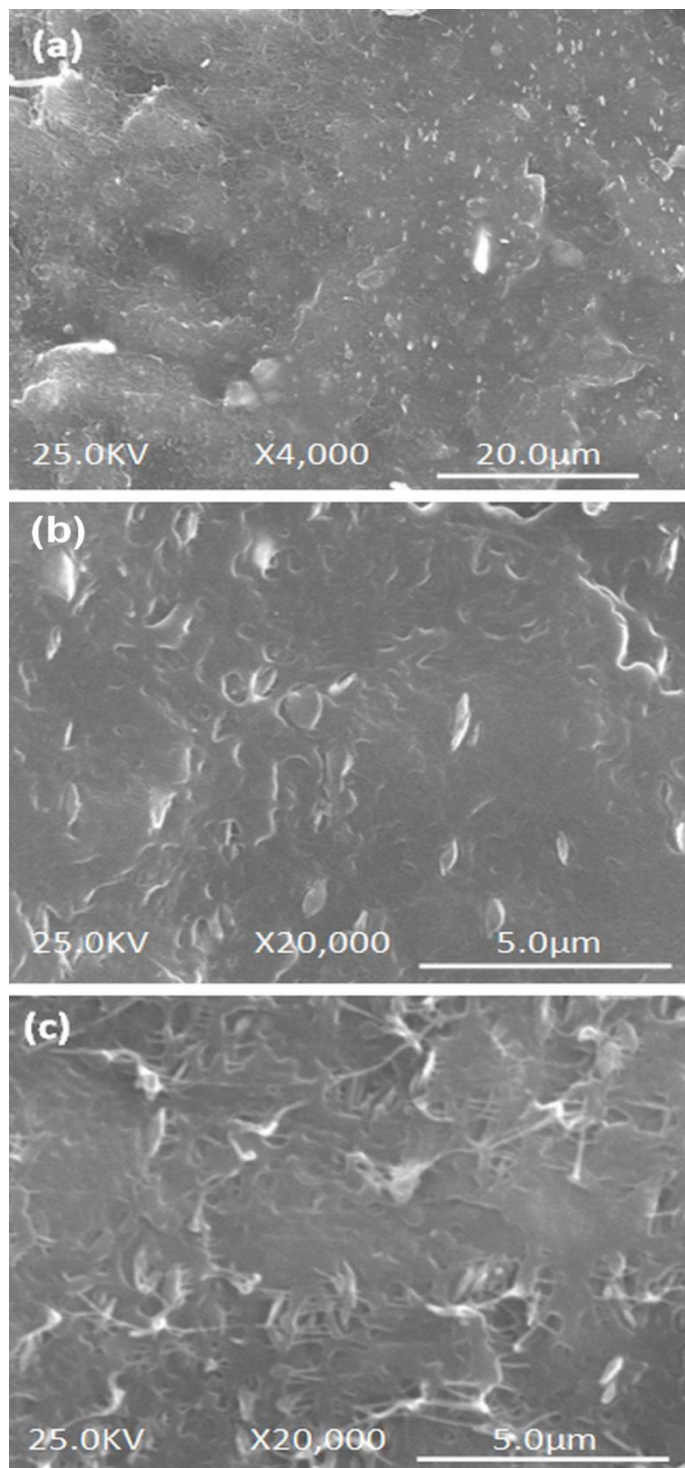


Figure 6: SEM images of cryofracture surface of HDPE/MMT-Bz nanocomposites with a content of (a) 1 wt.%, (b) 3 wt.% and (c) 5 wt. %.

III.5.3. UV-Vis spectroscopy

Although layered silicates are microns in lateral size, they are just 1 nm thick. Thus, when they are incorporated in a polymer matrix, the optical transparency of resulting nanocomposites is related to the homogeneity of dispersion/distribution of layered silicates in nanometric scale [20-21]. Optical scattering is a quick and easy way to understand the average particle size within the matrix and UV-Vis absorbance has been found to be effective to evaluate the local dispersion characteristics of clay nanoplatelets within the matrix.

With this aim, films of HDPE and HDPE/MMT-Bz nanocomposites with a 200 μm thickness were characterized. In addition, films of HDPE filled by unmodified clay (MMT-Na) composites were also characterized to elucidate the impact of the montmorillonite modification. From the comparison of the scattering intensity of both type of samples (HDPE/MMT-Bz and HDPE/MMT-Na) featuring the same thickness, many striking points comes out: In Figure 7a, the UV-Vis absorption spectra of HDPE nanocomposites prepared with MMT-Bz and MMT-Na are shown. The scattering intensity at an arbitrarily chosen wavelength (500 nm) was also extracted and plotted against clay loading (Figure 7b). For any given clay content, a decrease in absorbance is observed with increasing of wavelength for both nanocomposite types. Again, with an increase in the amount of clay, the scattering intensity increases for any particular wavelength, as shown for example in Figure 7b at 500 nm. One interesting feature in the Figure 7b is that at the same concentration the scattering intensity and /or absorption is greater for unmodified MMT-Na than that of MMT-Bz. In the visible region, the nanocomposites based on MMT-Bz retain the optical transparency of the pure HDPE, even at high clay loading (up to 10 wt%). For UV wavelengths, there is relatively strong scattering and/or absorption, resulting in very high absorption or scattering of UV light. This behavior is not surprising, as the typical lateral sizes of clay platelets are 100–800 nm [21]. In contrast, a large difference in scattering intensity and/or absorption is observed in the nanocomposites containing different concentration of unmodified MMT regardless the visible region or the UV region. This indicates that larger sized aggregates of montmorillonite are present in the composites reinforced with MMT-Na [22] compared to those containing MMTBz.

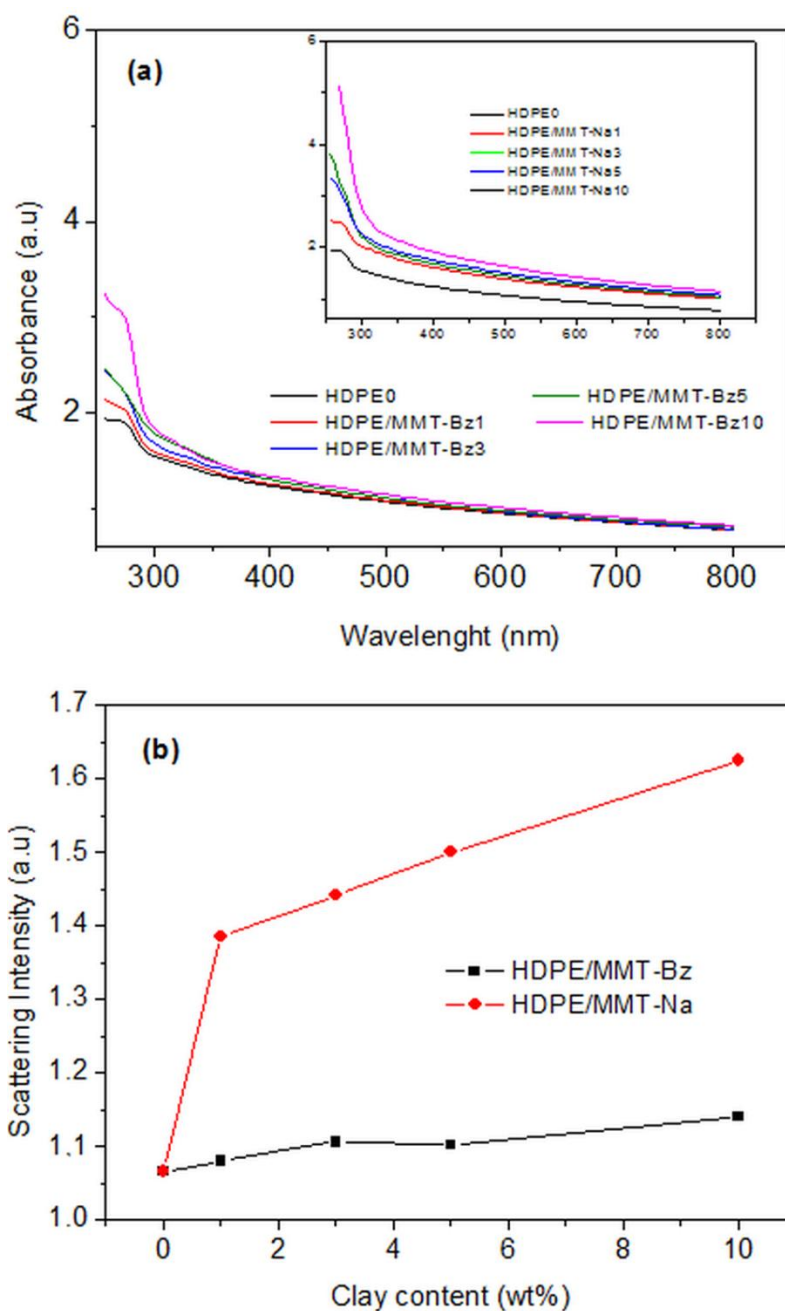


Figure 7: (a) UV-Vis absorption spectra of HDPE/MMT-Bz nanocomposites with various MMT-Bz contents. In inset of this figure the UV-Vis absorption spectra of HDPE/MMT-Na composites are presented with various MMT-Na contents. (b) Plot of scattering intensity at 500 nm versus clay loading for both nanocomposite systems.

In other words, the MMT-Bz is better dispersed and finely distributed than the unmodified MMT-Na in the HDPE matrix. The scattering intensity varies linearly with the content of MMT-Bz as shown in

Figure 7b. This homogeneous dispersion can be explained by the good compatibility of MMT-Bz with the used HDPE matrix which induces a strong interaction at polymer-silicates interface resulting in intercalated structure in nanocomposites.

III.5.4. Rheological properties

The measurement of melt state linear viscoelasticity is a useful tool to indirectly characterize the structure of clay nanocomposites [23]. The rheological properties give moreover insights concerning the effect of the nanofiller on the processing properties and the fabrication technology. In order to characterize the dispersion/distribution state of intercalated structure of MMT-Bz nanoplatelets within the HDPE matrix, the formation of interconnected network nano-structure of MMT-Bz and the relative interaction between HDPE chains and MMT-Bz surface, the dynamic rheological properties of neat HDPE and MMT-Bz-reinforced HDPE nanocomposites were carried out using an oscillatory shear measurement. Frequency sweeps at 190 °C were recorded for an applied strain level of 3 % to ensure that the neat HDPE and its nanocomposites exhibit a linear viscoelastic response. Storage modulus (G'), loss modulus (G'') and complex viscosity (η^*) were measured at 190 °C as a function of frequency in the linear viscoelastic region.

The storage modulus (G') of neat HDPE and MMT-Bz-filled HDPE nanocomposites with various MMT-Bz contents is presented in the Figure 8a. Obviously, the G' of MMT-Bz-filled HDPE nanocomposites monotonically increases with increasing of MMT-Bz content especially at low frequencies in contrast to that of pure HDPE sample. At low-frequencies, HDPE chains are fully relaxed and display typical homopolymer-like terminal behavior down to the lowest frequency. With the addition of 1 wt % MMT-Bz, the storage modulus increases slightly but the materials still exhibit the same viscoelastic behavior as the neat HDPE. This indicates that 1 wt% MMT-Bz amount is not sufficient to restrain the chain relaxations of neat polymer. When the MMT-Bz loading is higher than 1 wt%, the G' starts to develop a plateau at low frequency substantiating a transition from liquid-like to solid-like viscoelastic behavior. This non-terminal behavior at low frequency can be attributed to the formation of an interconnected network of modified clay nanoplatelets within the polymer matrix which restrains the long-range motion of polymer chains [24]. The formation of the plateau at low frequency becomes clear at 5 and 10 wt% MMT-Bz. The clear appearance of solid-like behavior is directly related to the fact that the interaction between clay nanoplatelets starts to dominate leading to the percolation and the formation of an interconnected network nanostructure within the HDPE polymer as previously reported [24-26]. In addition, the low frequency dependence of G'' exhibits a similar trend as shown in Figure 8b, where the G'' increased with increasing MMT-Bz loading. The increases in G'' is lower than for G' at the same MMT-Bz content. This observation can be

highlighted by the fact that the structure of these nanocomposites is reflected more sensitively by the storage modulus (G') rather than considering the loss modulus (G'') [27-28].

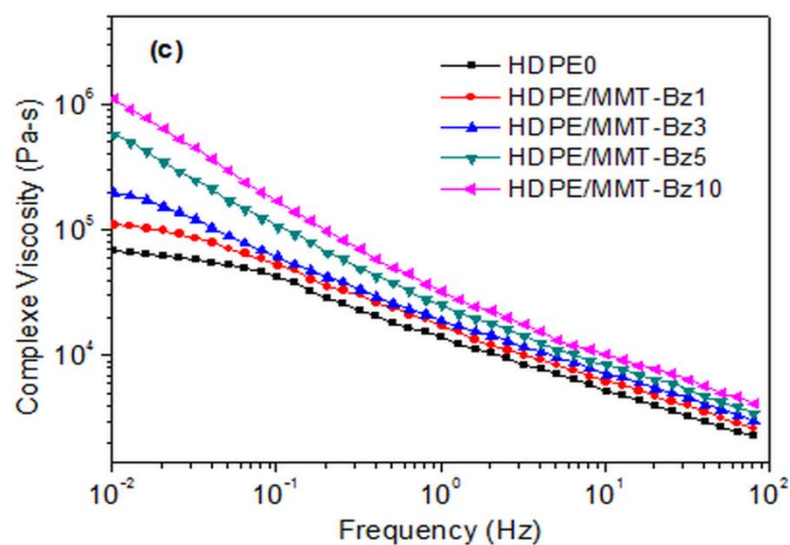
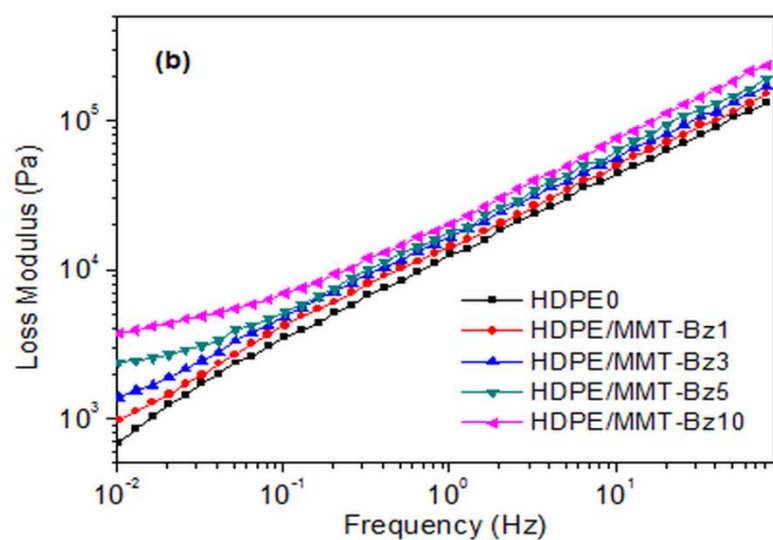
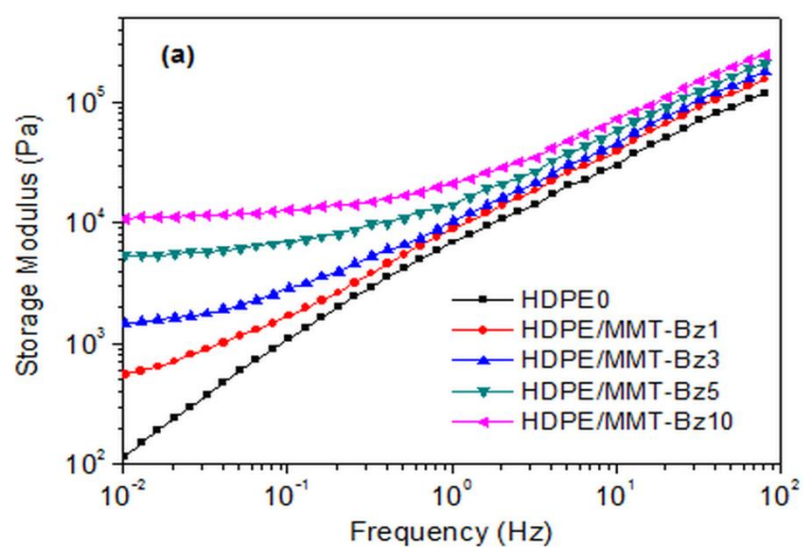


Figure 8: Dynamic rheological properties of HDPE/MMT-Bz nanocomposites with various MMT-Bz contents with (a) Storage modulus (G'), (b) Loss modulus (G'') and (c) Complex viscosity (η^*) versus frequency.

Figure 8c shows the complex viscosity against frequency for various MMT-Bz contents. An increase in complex viscosity with increasing MMT-Bz content can clearly be observed in full frequency range. Neat HDPE exhibits both Newtonian behavior at very low frequency for which the viscosity shows a plateau independent of frequency and shear thinning region at high frequency for which the viscosity decreases with frequency. The HDPE nanocomposite containing 1 wt% of MMT-Bz exhibits similar behavior as neat HDPE with weak increase in complex viscosity for the entire frequency range. When MMT-Bz loading reaches 3 wt% in the HDPE matrix, the Newtonian plateau starts to disappear indicating that MMT-Bz nanoplatelets have started to form a continuous network. Up to 3 wt%, the Newtonian behavior completely disappears leaving only shear thinning in full frequency range (0.01 to 100 Hz).

The improvement in complex viscosity and the development of plateau in G' at low frequency for HDPE nanocomposites was attributed to the nanoscale dispersion of modified clay nanoplatelets and to a better interaction between them and the macromolecular chains of HDPE polymer. All these facts originate from the high compatibility reached at the HDPE/clay interface which favors the entrapment of polymer chains into modified gallery resulting in intercalated structure in these nanocomposite-based materials.

III.5.5. Thermal Stability

In general, clay silicates exhibit a better barrier action and their incorporating into the polymer matrix is suspected to provide nanocomposites with great thermal stability. However, by using surfactants exchanged montmorillonite, one may expect a slight reduction of the thermal stability of the resulting polymer/clay following two effects. Firstly, the surfactant can be decomposed at relatively low temperature following the Hoffman elimination [9; 28], with a possible contribution of these resulting degradation products in catalyzing the degradation of the polymer matrix [30], and secondly, the clay itself can behave as inorganic catalyst for polymer degradation [31-32].

As discussed above, MMT-Bz shows a good thermal stability compared to the two commercially available modified clay (Cloisite 20A and Cloisite 30B) (Figure 4). Thermal degradation of HDPE and HDPE/MMT-Bz nanocomposites with different weight fractions of MMT-Bz was monitored by TGA.

Figures 9a and 9b represent the TGA and DTG of these materials. In addition, the temperature corresponding to a weight loss of 5% (T_{5%}) and 15% (T_{15%}) were listed in Table 2.

Table 2: The temperatures corresponding to a weight loss of 5 % (T_{5%}) and 15 % (T_{15%}) extracted from TGA measurements of HDPE/MMT-Bz nanocomposites with various MMT-Bz contents.

Samples	T _{5%} (°C)	T _{15%} (°C)
HDPE0	434	447
HDPE/MMT-Bz1	452	461
HDPE/MMT-Bz3	453	462
HDPE/MMT-Bz5	457	467
HDPE/MMT-Bz10	457	470

The degradation profile shows that the HDPE decomposes in a single step with a large peak starting around 400 °C and is completely decomposed at 500 °C. The values corresponding to a weight loss of 5% and 15% for neat PP are 434 °C and 447 °C, respectively. This large peak corresponds to the thermal decomposition of HDPE initiated primarily by thermal scissions of C-C chain bonds, with a consequently formation of radical species, that decrease their molecular weight with depropagation and inter and intra-transfer reactions. HDPE/MMT-Bz nanocomposites also degrade in single step with a large peak observed in each sample. The addition of MMT-Bz nanoplatelets increase the thermal stability of nanocomposites by around 18-23 °C for T_{5%} and 14-23 °C for T_{15%} as compared to neat HDPE. From these data, a noticeable increase in the thermal stability of HDPE has been gained by the incorporation of MMT-Bz nanoplatelets at the initial stage of the degradation. This thermal stability enhancement can be explained by the occurrence of a diffusion effect which limits the emission of the gaseous degradation products [33]. The clay enhances thermal stability by acting as a mass transport barrier to the volatile product generated during decomposition [34]. (Figure 9)

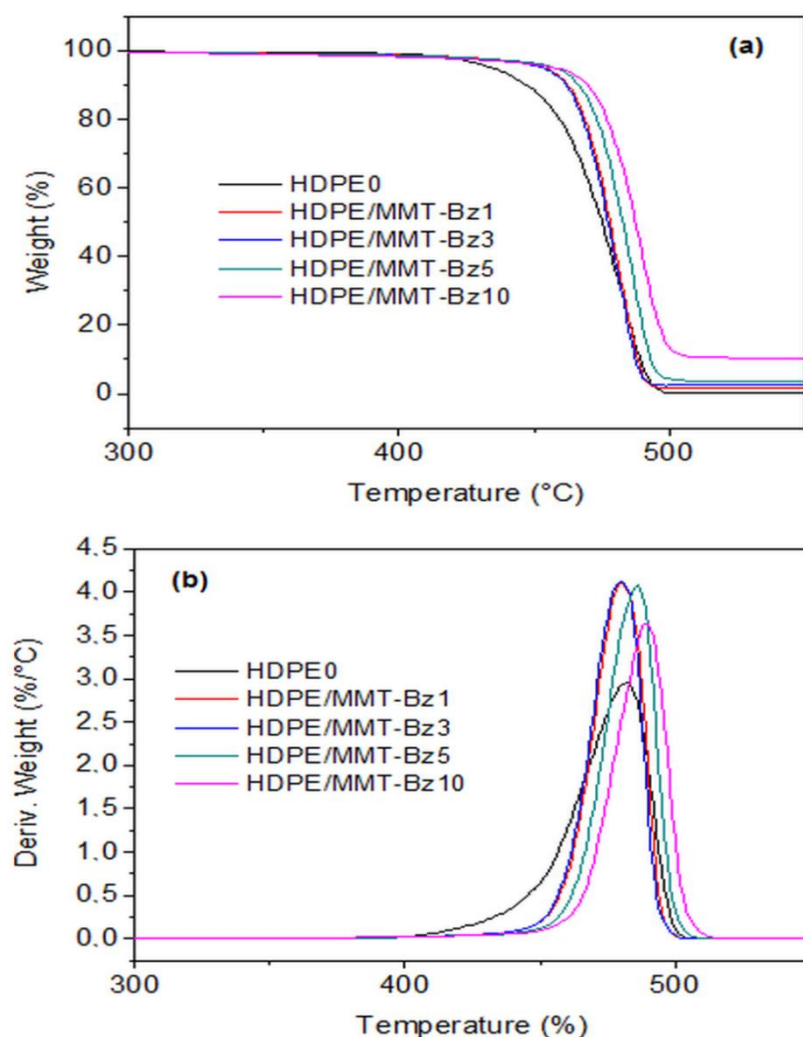


Figure 9: TGA (a) and DTG (b) curves of HDPE/MMT-Bz nanocomposites with various MMT-Bz contents.

III.5.6. Tensile Properties

A large aspect ratio, high quality of dispersion/distribution of nanofiller within the polymer matrix and good compatibility at filler-matrix interface are the key points needed to achieve polymer nanocomposites with enhanced final properties. The results obtained in this work by incorporating MMT-Bz into HDPE matrix show significant improvements in tensile properties. Therefore, the intercalated structure of HDPE/MMT-Bz nanocomposites may be favorable to enhancing tensile properties. Typical stress-strain curves obtained by uniaxial tensile testing of the neat HDPE and HDPE/MMT-Bz nanocomposites are presented in Figure 10a. The extracted values of the Young modulus (E), tensile strength (σ_s) and elongation at break (ϵ_b) and its % increase are summarized in Table 3 and plotted in Figure 10b as a function of MMT-Bz content.

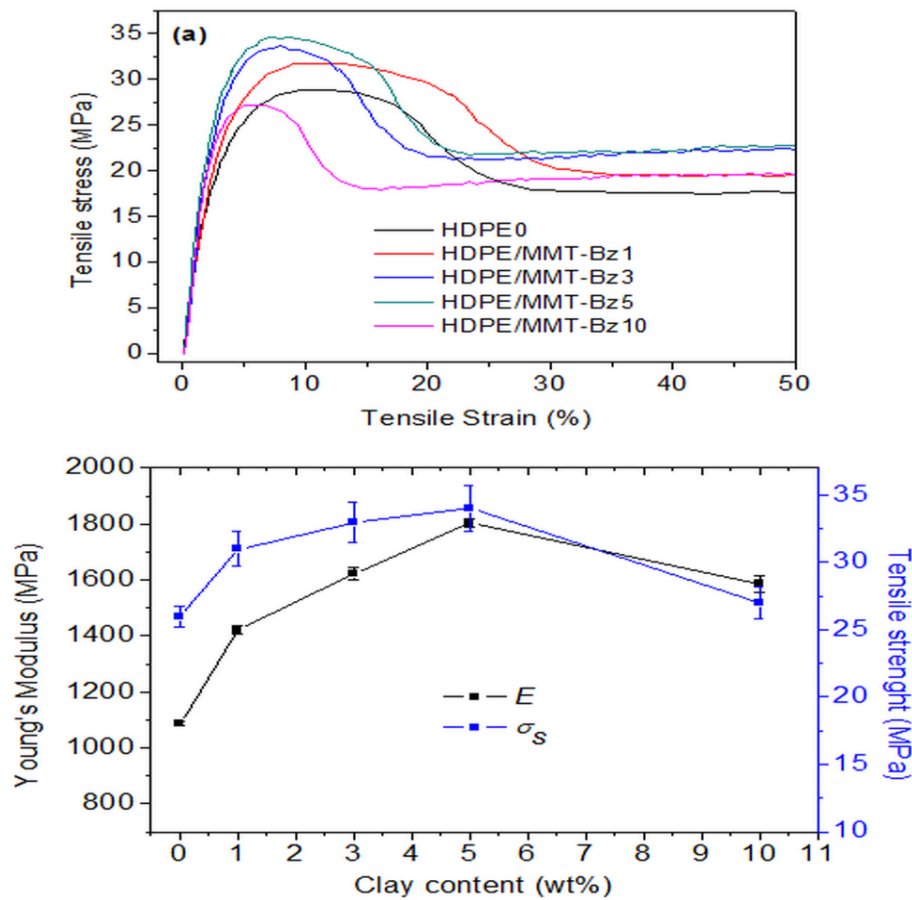


Figure 10: (a) Typical stress-strain curves of HDPE/MMT-Bz nanocomposites with various MMT-Bz contents. (b) Young's modulus (E) and Tensile strength (σ_s) vs MMT-Bz content.

For a fixed value of strain, an increase of tensile stress is observed with the addition of MMTBz content, which affects in turn some tensile properties of HDPE matrix. The results show that the Young's modulus and tensile strength were increased with increasing MMT-Bz content. The Young's modulus of HDPE increases from 1086 MPa to 1622 and 1804 MPa for 3 and 5 wt.% addition of MMT-Bz (HDPE/MMT-Bz3 and HDPE/MMT-Bz5) corresponding to an increase of the percentage by 49 % and 66 %. In addition, the tensile strength was also increased from 26 MPa to 33 MPa (26%) and 34 MPa (30%) for 3 and 5 wt% content of MMT-Bz. This improvement of tensile properties can be attributed to a large aspect ratio and the homogeneous distribution of MMT-Bz nanoplatelets. The strong interfacial interaction between nanoplatelets and HDPE chains known to induce better interfacial stress transfer efficiency between clay and polymer can also explain these tensile properties improvement [35-36]. When the MMT-Bz reaches 10 wt% in nanocomposite (HDPE/MMT-Bz10), the young's modulus and tensile strength start to decrease compared to HDPE/MMT-Bz5 nanocomposite. At this stage, the amount of clay is too high to be efficiently dispersed. Consistently

with previous reports, the organoclay can be found in the form of microscale filler rather than fine nano-dispersed objects [37]. The addition of MMT-Bz results also in a dramatic decrease in the elongation at break, even when MMT-Bz loading as low as 1 wt % is used (Table 3). The reduction in elongation is a characteristic of many filled polymer composites since the additive effectively reduces the cross-section of the polymer resisting deformation [38-39].

Table 3: summarize of tensile properties and its percentage increase (%) of HDPE/MMTBz nanocomposites with various MMT-Bz contents.

Samples	E (MPa)	% Inc.	σ_s (MPa)	% Inc.	ϵ_b (%)	% Inc.
HDPE0	1086 $\pm$ 8	-	26 $\pm$ 0.8	-	505 $\pm$ 53	-
HDPE/MMT-Bz1	1421 $\pm$ 15	30	31 $\pm$ 1.3	19	368 $\pm$ 45	-24
HDPE/MMT-Bz3	1622 $\pm$ 22	49	33 $\pm$ 1.5	26	130 $\pm$ 63	-74
HDPE/MMT-Bz5	1804 $\pm$ 17	66	34 $\pm$ 1.7	30	107 $\pm$ 29	-79
HDPE/MMT-Bz10	1586 $\pm$ 28	46	27 $\pm$ 2.1	3	60 $\pm$ 37	-88

IV. Conclusion

A new benzimidazolium-based geminal surfactant was easily synthesized and isolated in good yield. The structure of this surfactant was unambiguously elucidated by NMR spectroscopy and mass spectrometry. Thanks to the presence of two bulky alkyl chains bridged to the aromatic head group, the intercalation of this novel cationic surfactant inside of the montmorillonite gallery induces an important expansion of the basal distance. A significant improvement in thermal stability was observed for this novel material compared to the commercially available Cloisites 20A and Cloisite 30B. When blended with high density polyethylene (HDPE), the benzimidazolium-modified MMT leads to the formation of intercalated nanocomposites, as evidenced by X-ray diffraction pointing thus to a good nanoscale dispersion/distribution within the polymer matrix, in agreement with the conclusion drawn from UV-Vis spectroscopy and melt rheology studies. The tensile properties of nanocomposites were remarkably improved by the incorporation of MMT-Bz into HDPE matrix. Adding 5 wt% of MMT-Bz results in an increase of 66 % for the Young's modulus and 30 % for the tensile strength. The thermal stability of HDPE was increased by 23 °C at 5wt% MMT-Bz content. This work opens the door to design more sophisticated germinal surfactants and their subsequent use for montmorillonite modification and nanocomposite synthesis.

References

- [1] Giannelis EP. Adv. Mater. 1996;8:29-35
- [2] LeBaron PC, Wan Z, Pinnavaia TJ, Appl Clay Sci. 1999;15:11-29
- [3] Pavlidou S, Papaspyrides CD. Prog Polym Sci. 2008;33:1119-1198
- [4] Ray SS, Okamoto K, Okamoto M. Macromolecules 2003; 36: 2355-2367.
- [5] He H, Duchet J, Galy J, Gérard JF. J. Colloid Interface Sci. 2006;295:202-208.
- [6] Calderon JU, Lennox B, Kamal MR. Appl Clay Sci. 2008;40:90-98.
- [7] Pluart LL, Duchet J, Sautereau H, Gérard JF. J. Adhes. 2002;78:645-662.
- [8] Lee SY, Cho WJ, Kim KJ, Ahn JH, Lee M. J. Colloid Interface Sci. 2005;284:667-673.
- [9] Xie W, Gao Z, Pan WP, Hunter D, Singh A, Vaia R. Chem. Mater. 2001; 13: 2979-2990
- [10] Gilman JW. Appl Clay Sci. 1999;15:31-49
- [11] Fornes TD, Yoon PJ, Keskkula H, Paul DR. Polymer 2001;42:9929-9940
- [12] Awad WH, Gilman JW, Nyden M, Harris RH, Sutto TE, Callahan J, Trulove PC, DeLong HC, Fox DM. Thermochim. Acta 2004;409:3-11
- [13] Livi S, Duchet-Rumeau J, Pham TN, Gérard JF. J. Colloid Interface Sci. 2010;349:424-433
- [14] Livi S, Duchet-Rumeau J, Pham TN, Gérard JF. J. Colloid Interface Sci. 2011;354:555-562
- [15] Bourbigot S, VanderHart DL, Gilman JW, Awad WH, Davis RD, Morgan AB, Wilkie CA. J Polym Sci, B: Polym Phys. 2003;41:3188-213.
- [16] Xie W, Xie R, Pan WP, Hunter D, Koene B, Tan LS, Vaia R. Chem. Mater. 2002;14:4837-4845
- [17] Ngo HL, LeCompte K, Hargen L, McEven AB, Thermochim. Acta 2000;97:357-358. [18] Xia R, Xu HJ. Acta Cryst. 2008 ; E64, o1223.
- [19] Adhikri R, Michler GH. Polymer Reviews 2009;49:141-180.

- [20] Strawhecker KE, E. Manias. Chem. Mater. 2000;12:2943-2949
- [21] Sapalidis AA, Katsaros FK, Kanellopoulos NK. Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods ISBN 978-953-307-352-1.
- [22] Yu YH, Lin CY, Yeh JM, Lin WH. Polymer 2003;44:3553-3560.
- [23] Solomon MJ, Somwangthanaroj A. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology 1483. DOI: 10.1081/E-ENN 120014163
- [24] Wu DF, Zhou CX, Xie F, Mao DL, Zhang B. Eur. Polym. J. 2005;41:2199-2207
- [25] Wu DF, Zhou CX, Yu W, Xie F. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2005;43:2807-2818
- [26] Nam PH, Kaneko M, Ninomiya N, Fujimori A, Masuko T. Polym. Int. 2006;55:916-922
- [27] Pötschke P, Fornes TD, Paul DR. Polymer 2002;43:3247-3255.
- [28] Sung YT, Han MS, Song KH, Jung JW, Lee HS, Kum CK, Joo J, Kim WN. Polymer 2006;47:4434-4439
- [29] Zanetti M, Camino G, Thomann R, Müllerhaupt R. Polymer 2001;42:4501-4507.
- [30] Qin H, Zhang Z, Feng M, Gong F, Zhang S, Yang M J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2004;42:3006-3012
- [31] Qin H, Zhang S, Zhao C, Feng M, Yang M, Shu Z, Yang S. Polym Degrad Stabil. 2004;85:807-813
- [32] Xiao J, Hu Y, Wang Z, Tang Y, Chen Z, Fan W. Eur. Polym. J. 2005;41:1030-1035
- [33] Duquesne S, Jama C, Bras ML, Delobel R, Recourt P, Gloaguen JM, Compos. Sci. Technol. 2003;63:1141-1148.
- [34] Gilman JW, Jackson CL, Morgan AB, Harris R, Manias E, Gannelis EP, et al. Chem Mater 2000;12:1866-1873.

- [35] Liang G, Xu J, Bao S, Xu W. J. Appl. Polym. Sci. 2004;91:3974-3980.
- [36] Wang KH, Choi MH, Koo CM, Xu M, Chung IJ, Jang MC, Choi SW, Song HH Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2002;40:1454-1463
- [37] Ardhyanta H, Ismail H, J. Reinf. Plast. Comp. 2007;26:789-806.
- [38] Ji XL, Jing JK, Jiang W, Jiang BZ. J. Polym. Eng. Sci. 2002;42:983-993.
- [39] Arunvisut S, Phummanee S, Somwangthanaroj A. J. Appl. Polym. Sci. 2007;106:2210-2217.

CHAPITR IV

Intercalation of nickel and cobalt thiabendazole complexes into montmorillonite

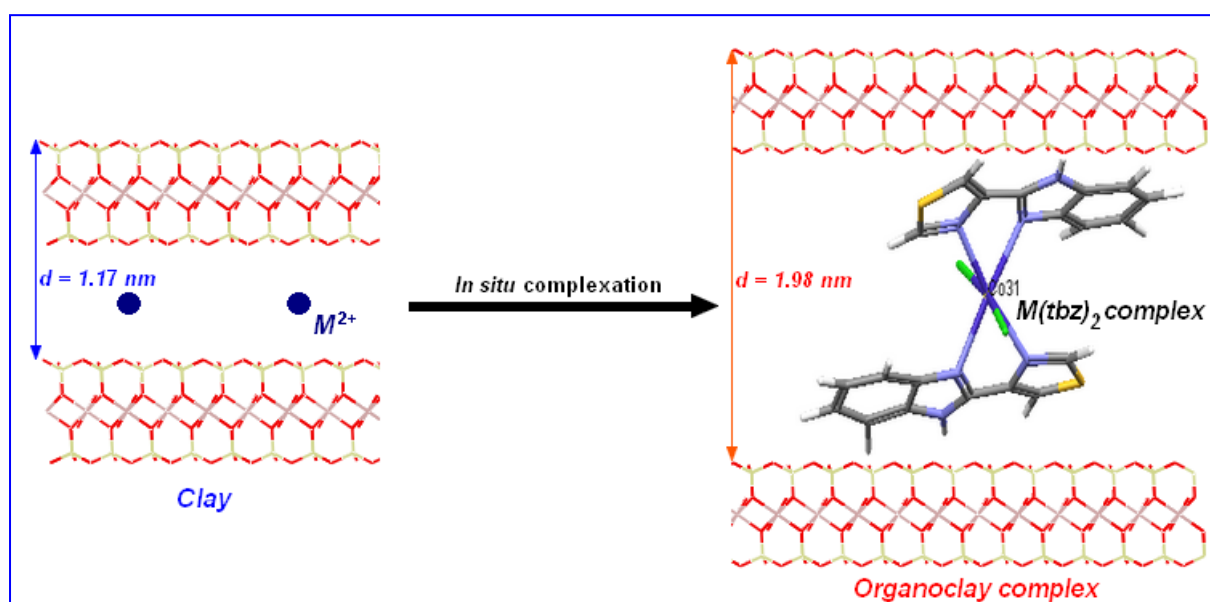
H. Ennajih, H. Gueddar, A. El Kadib, R. Bouhfid; *Applied Clay Science* 65–66 (2012) 139–142

I. Abstract

A new method was developed for in-situ complexation of Nickel and Cobalt with thiabendazole, in which sodium montmorillonite MMT-Na first was exchanged by Nickel or Cobalt. An alternative method was also used consisting of the cationic exchange of interfoliar sodium by thiabendazole complexes (Ni or Co). X-ray powder diffraction (XRD), combined with infrared spectroscopy (IR) and thermogravimetric analysis (TGA), have been used in structure analysis of montmorillonite intercalated with thiabendazole complexes. It was found that thiabendazole and metal complexes thiabendazole were successfully intercalated into interlayer spaces of montmorillonite and the formation of in situ complexes in the case of the intercalation of thiabendazole and monoionic montmorillonite Co (Ni).

Keywords: thiabendazole, intercalation, metal-exchanged montmorillonite, thermal stability,

Graphical abstract



II. Introduction

During the last decades, much interest was dedicated to the interactions between montmorillonite and heterocyclic organic compounds with the purpose of determining the thermal stability and structure of the organo-clay hybrids (Lagaly et al. 1976; Hackett et al. 1998). Several intercalation methods are based on the substitution of inorganic cations such as sodium (Na^+), located near the anionic sites on the clay surface for organic compounds. They may diffuse into the galleries and coordinate to alkaline cations. Clays readily react with organic cations such as quaternary ammonium, ionically bonding them to the surface.

By introducing transition metal ions into the layer of MMT (Purnell and Yun, 1993; Balek et al., 2008; Shi et al., 2010) and then adding suitable ligands, complexes may be formed (Jona et al., 2001; Kubranova et al., 2003; Malferrari et al., 2006; Šnircová et al., 2009). The behavior of the formed complexes is as a rule significantly influenced by the unique environment of the silicate surface.

The importance of the hybrid organometallic complexes and clay reside in their applications. For example, the cationic imine and amine complexes with 2:1 type clay minerals were used in preparing clay-modified electrodes (Fitch, 1990) and the clays minerals intercalated heavy metal complexes was also used as a catalyst (Pinnavaia, 1983).

Thiabendazole, (2-(4'-thiazolyl)benzimidazole, tbz), an antimicrobial drug belonging to the benzimidazole derivative, has exhibited wide applications in human and veterinary medicine (Ohkawa and Nishikawa, 1990; Camden, 1999; Kerboeuf and Aycardi, 1999; Mothilal et al., 2004).

Many research workers have also investigated coordination compounds of thiabendazole with transition metals (Werner, 1979; Kowala et al., 1971.). They reported that the ligand coordinates to the metal ions through the benzimidazolic and thiazolic sp^2 nitrogen atoms (Yan-Jua and Guang-Ganga, 2009). Spectral characterization, physical, chemical and biological properties of a few thiabendazole complexes has also been investigated (Wisniewski et al., 2001; Grevy et al., 2002; Devereux et al., 2004, 2007). A few work dedicated to the study of the interaction of montmorillonite with organic complex and to the in-situ complexation (Szilágyi et al., 2005; Malferrari et al., 2006; Šnircová et al., 2009; Khaorapapong, 2010).

The aim of this study is to investigate the intercalation of montmorillonite by Ni and Co thiabendazole complexes. For this purpose, a comparative study of intercalation by two different methods, the first one is the in-situ complexation of interlayer cations, and the second consist of an intercalation of complex $\text{M}(\text{tbz})_2$ prepared before. Powder X-ray diffraction (XRD), combined with infrared

spectroscopy (IR) and thermogravimetric analysis (TGA), have been used in structure analysis of montmorillonite intercalated with thiabendazole complexes.

III. Materials and methods

The silicate used in this study was natural montmorillonite from Southern Clay Product Inc. (Gonzales, Texas) under the trade name of Cloisite- Na^+ (MMT- Na^+). It was received as fine particle powder (with a CEC = 96 mEq/100g and an interlayer spacing $d_{001} = 1,17$ nm). $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were purchased from Fisher Scientific, and used without further purification.

III.1. Preparation of metal exchanged MMT.

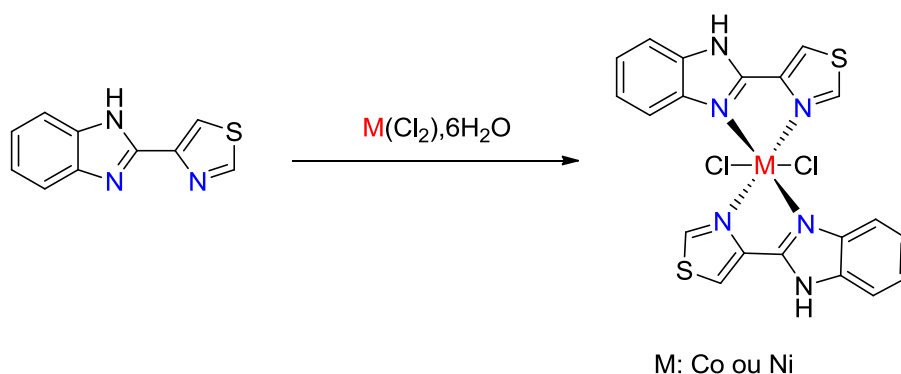
The monoionic form of MMT- M^{2+} (MMT- Co^{2+} and MMT- Ni^{2+}) was prepared from MMT- Na^+ as follows: the amount of 3g of the MMT- Na^+ was stirred in 400 mL of a solution of $\text{MCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($c = 1\text{M}$) for 24 hours. The suspension was centrifuged at 10.000 rpm and washed with deionized water until a negative test for chloride was obtained. MMT- M^{2+} was subsequently dried overnight at 80°C . Finally, the characterization was carried out after smashed and sifted of samples.

III.2. Preparation of complexes $[\text{Co}(\text{tbz})_2\text{Cl}_2]$ and $[\text{Ni}(\text{tbz})_2\text{Cl}_2]$:

Compounds $[\text{Co}(\text{tbz})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{tbz})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were obtained following the same procedure described by Van Landschoot (Van Landschoot et al., 1976).

2-(4'-Thiazolyl)benzimidazole (thiabendazole) (1.22 g, 6 mmol) was dissolved in 20 mL of ethanol and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.62 g, 3 mmol) dissolved in 1 mL of water was added. After 3 days a violet powder was precipitated, the compound was isolated by vacuum filtration and dried at 60°C for 24 hours.

III.3. Preparation of $\text{M}(\text{tbz})_2\text{-MMT}$:



$\text{M}(\text{tbz})_2\text{-MMT}$ organoclays were prepared by two different methods:

Method A

The monoionic forms of MMT-Co (Ni) were added to 5% solution of thiabendazole. The mixture was stirred 24 hours and left stand 24 h. The solid products MMT-Co-tbz and MMT-Ni-tbz were isolated by centrifugation, washed with ethanol (five times) and dried at 80°C.

Method B

2g of Mt-Na were dispersed in 100 mL of distilled water-ethanol (50-50) and stirred for 30 min, a solution of complex (Co(tbz)₂ or Ni(tbz)₂) (2.4mmol) in ethanol (20 ml) was added, and the mixture was stirred 24 h and let stand 24 h; the solid products Mt-Co(tbz)₂ and Mt-Ni(tbz)₂ were isolated by centrifugation, washed with ethanol (five times) and dried at 80°C.

III.4. Characterization : Analytical methods and equipments

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were performed using a Bruker D8 Discover diffractometer equipped with CuK α radiation, and a GADDS detector. The angular range (2θ) was scanned from 2° to 25° at a step size of 0.02°, and the working voltage and current were, respectively, 45 kV and 100 mA. The thermogravimetric analysis (TGA) were performed on a Q500 (TA instrument) using a heating rate of 20 °C/min from room temperature to 800 °C under air. IR spectra were recorded on an ABB Bomem FTLA 2000-102 FTIR instrument (ATR: SPECAC GOLDEN GATE).

III.5. Results and discussion

III.5.1. IR spectroscopy

In the IR spectrum of complexes Co(tbz)₂ and Ni(tbz)₂, the N–H stretching band at 3090 cm⁻¹ has shifted to 3066 cm⁻¹. One of the ν (C=N) imidazolic and ν (C=N) thiazolic bands (1622 and 1404 cm⁻¹ respectively) changes to 1617 and 1428 cm⁻¹ indicating the ligand is chelated through the imidazolic and thiazolic nitrogens. The C–S stretching band (at 740 cm⁻¹ for the free ligand) does not change, suggesting the sulphur atom in the thiazole ring is uncoordinated (Yan-Jua and Guang-Ganga, 2009). In all complexes, the thiabendazole molecules are binding through the imidazolic and thiazolic nitrogen atoms, and they remain planar due to its conjugated character (Grevy et al., 2002).

In the FTIR spectra of MMT-Co and MMT-Ni several peaks can be observed that were attributed to the stretching vibrations of OH-groups in the region (3600–3700 cm⁻¹) and water (3325–3450 cm⁻¹), stretching vibrations of Si–O groups (1025–1010 cm⁻¹), deformation vibrations of OH-group (950–800 cm⁻¹), deformation vibrations of Al–O–Si groups at 520–512 cm⁻¹ and Si–O–Si at 445–435 cm⁻¹.

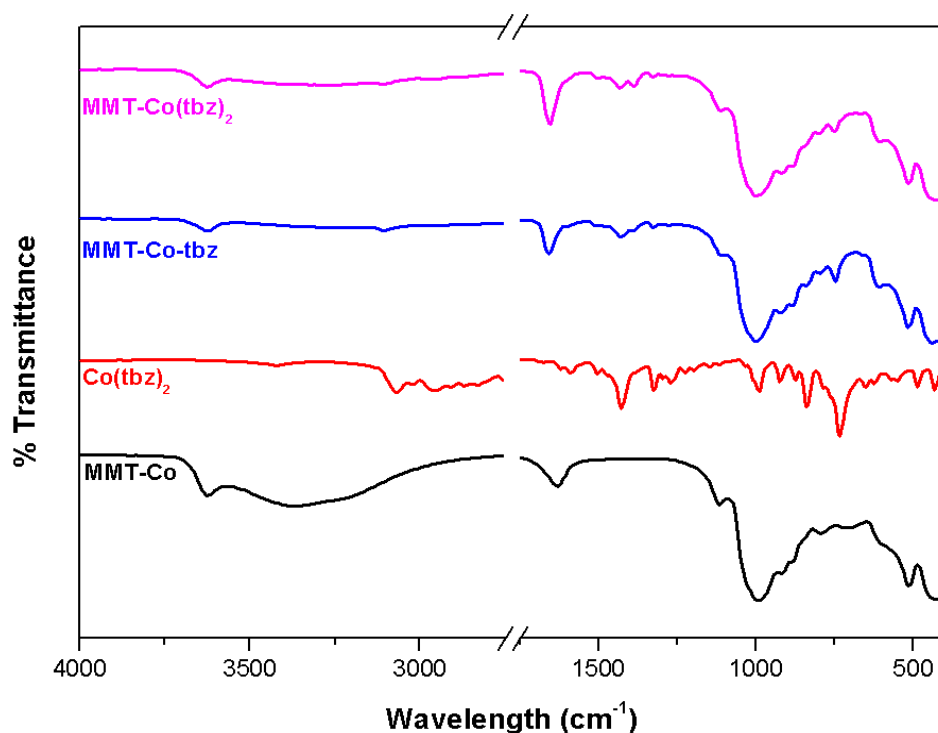


Figure 12. FT-IR spectra of MMT-Na, $\text{Co}(\text{tbz})_2$, MMT-Co-tbz and $\text{MMT-Co}(\text{tbz})_2$

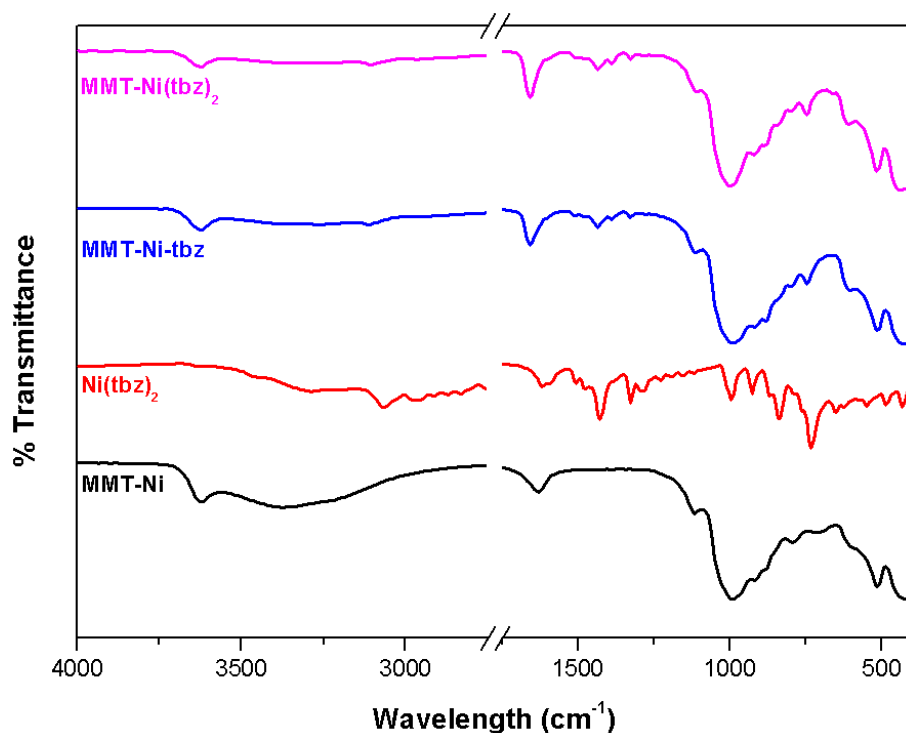


Figure 13. FT-IR spectra of MMT-Na, $\text{Ni}(\text{tbz})_2$, MMT-Ni-tbz and $\text{MMT-Ni}(\text{tbz})_2$

In the FTIR spectrum of the MMT intercalated thiabendazole complexes figure 1 and 2, the absorption bands characteristic of metal thiabendazole complexes ($\text{Co}(\text{tbz})_2$ and $\text{Ni}(\text{tbz})_2$) e.g. the

$\nu(\text{C}=\text{N})$ imidazolic, $\nu(\text{C}=\text{N})$ thiazolic and C-S at 1475, 1434 and 745 cm^{-1} respectively were observed, which proves the intercalation of complexes in interlayer space of montmorillonite. Fig.1 and 2 gives the FTIR spectra of MMT-Metal-thiabendazole and MMT-metal thiabendazole complexes. The spectrum of MMT-metal-thiabendazole contains the characteristic bands of metal thiabendazole complexes and MMT. This suggests that the formation of metal thiabendazole complexes in between the silicate layers than in-situ complexation.

III.5.2. X-ray diffraction

The X-ray diffraction pattern of MMT-Co gave a sharp reflection with the basal spacing of 1.56 nm (Figure 3 and 4).

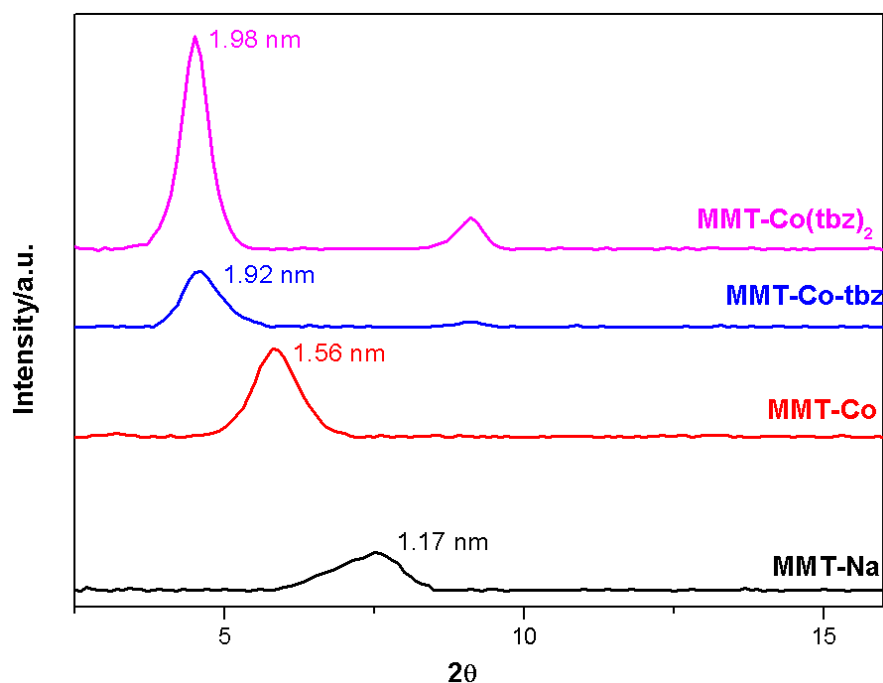


Figure 14. XRD patterns of the modified clay : MMT-Na, MMT-Co, MMT-Co-tbz, MMT-Co(tbz)₂

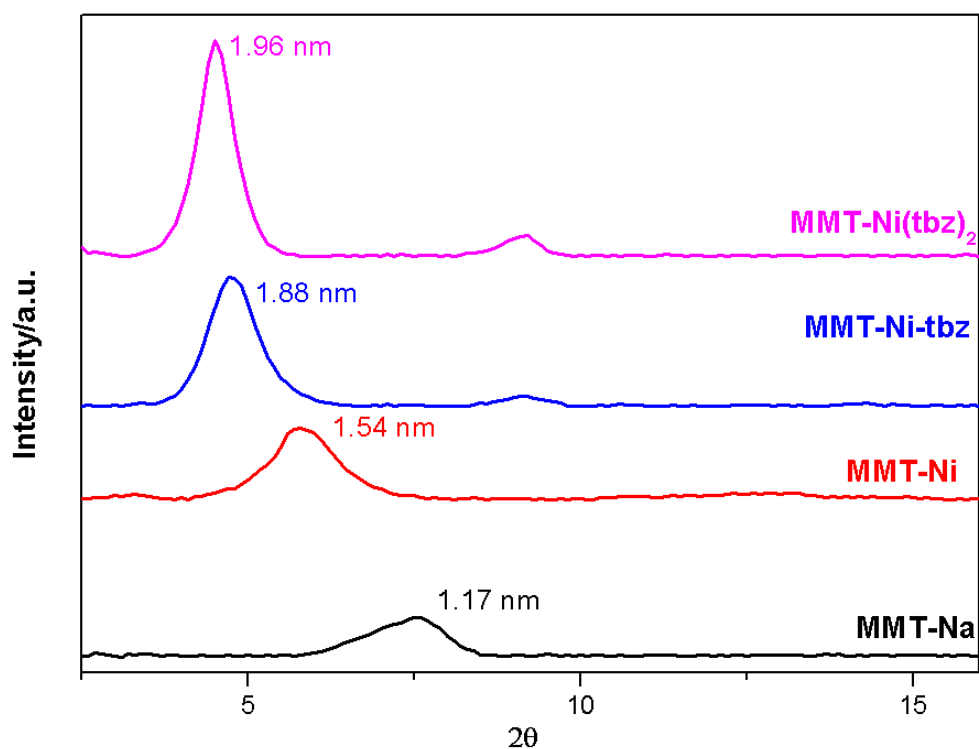


Figure 15. XRD patterns of the modified clay : MMT-Na, MMT-Ni, MMT-Ni-tbz, MMT-Ni(tbz)₂

The expansion of the interlayer space was determined to be 0.56 nm by subtracting the thickness of the silicate layer (1.0 nm) from the observed basal spacing. The change of the color and the expansion of the interlayer space of montmorillonite indicated the intercalation of thiabendazole and in-situ complexation of cobalt complex.

The basal spacing and the gallery height of MMT-M(tbz)₂, and the length of complex cations are summarized in table I. The gallery heights are close to the length of complex cations.

Table 1. The basal spacing and gallery height of modified-MMT and length of intercalating molecule.

Sample	d_{001} (nm)	Gallery height (nm)	The length of Intercalating (nm)	Color
MMT-Co	1.56	0.56	0.42	Red-violet
MMT-Ni	1.54	0.54	0.42	Pale-green
MMT-Co-tbz	1.92	0.92	0.962	Violet
MMT-Co(tbz) ₂	1.98	0.98	0.962	Violet
MMT-Ni-tbz	1.88	0.88	0.932	Beige
MMT-Ni(tbz) ₂	1.96	0.96	0.932	Beige

The XRD patterns of MMT-M(tbz)₂ shown that the basal spacing of MMT-modified by direct intercalation was more important than MMT-modified by in-situ complexation. The gallery height was 1.98 nm and 1.92 nm for MMT-Co(tbz)₂ and MMT-Co-tbz, respectively. In previous work, it was reported that the basal spacing (d_{001}) of MMT-complexes was 1.51 nm with thiourea (Khaorapong, 2010), 1.68 nm with 8-Hydroxyquinoline (Khaorapong et al., 2002; Pastre et al., 2004; Khaorapong and Ogawa, 2007), 1.3 nm with hydroxypyridine (Kubranova et al., 2003).

III.5.3. Thermal Analysis

The TGA patterns of complexes-MMT and metal thiabendazole complexes are shown in Figures 5 and 6.

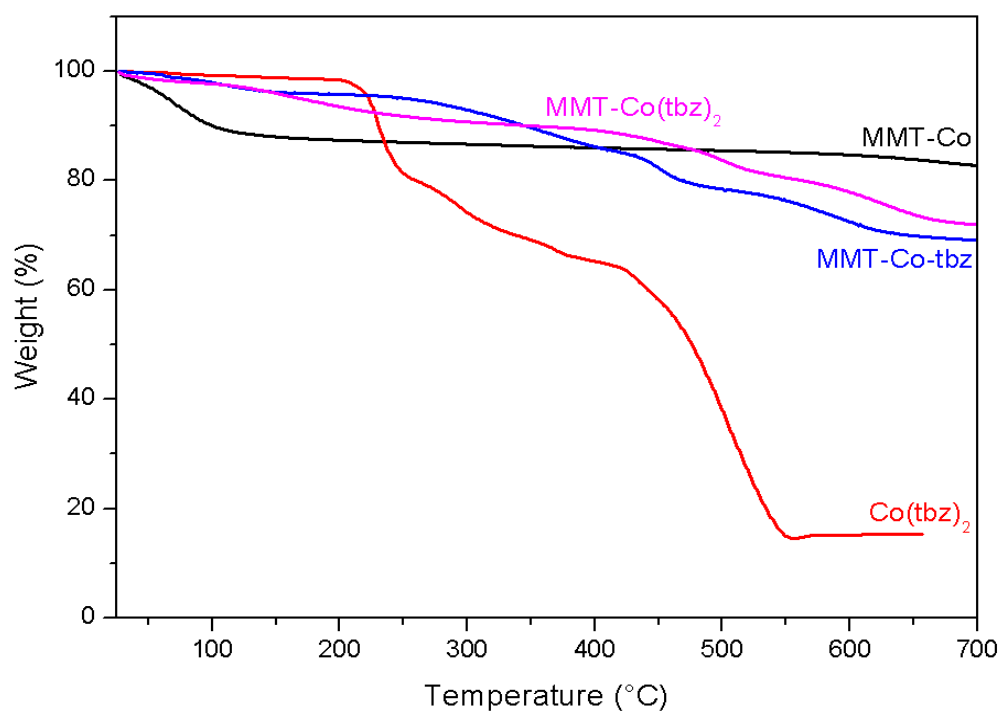


Figure 16. TG curves of : $\text{Co}(\text{tbz})_2$, MMT-Co, MMT-Co-tbz and MMT-Co($\text{tbz})_2$

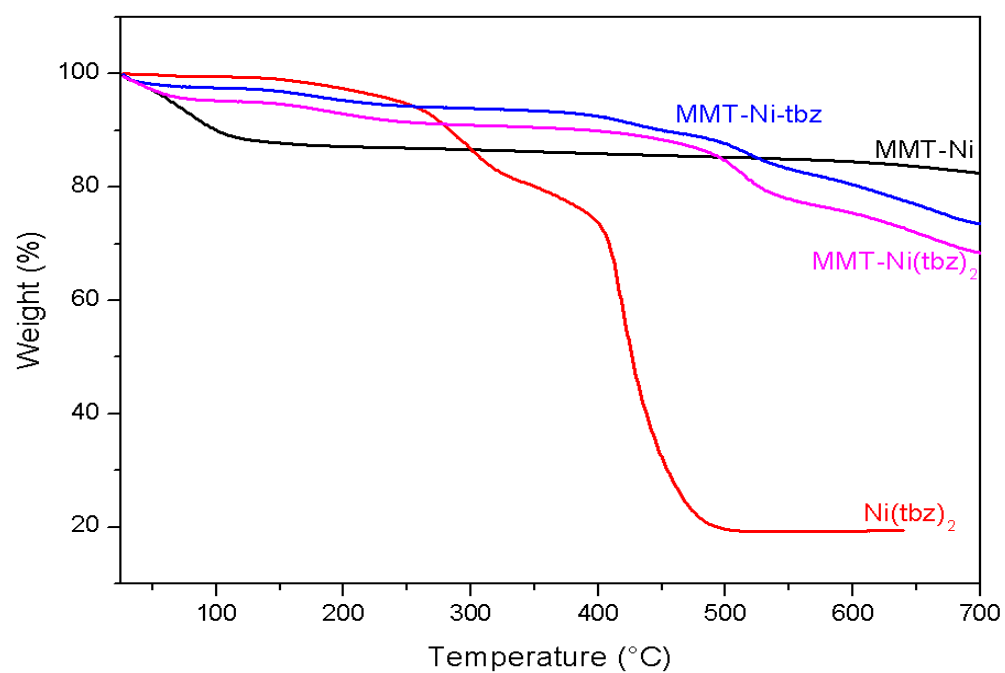


Figure 17. TG curves of : $\text{Ni}(\text{tbz})_2$, MMT-Ni, MMT-Ni-tbz and MMT-Ni($\text{tbz})_2$

The weight loss at 200°C, the decomposition temperatures for weight loss of 5% in the air ($T_{0.05\text{-air}}$) and the maximum decomposition are collected and listed in Table 1.

Table 2. Summary of TGA results for modified montmorillonite.

Samples	Weight loss at 200°C	T _{0.05} -air (°C)	Max. decomposition (°C)
Co(tbz) ₂	2	330	337,4
Ni(tbz) ₂	1	351	540,5
MMT-Co	12,6	72	72,5
MMT-Ni	13	75	77,6
MMT-Co(tbz) ₂	3,75	305	510,4
MMT-Ni(tbz) ₂	4,5	220	523,6
MMT-Co-(tbz)	6	128	508,5
MMT-Ni-(tbz)	7	130.5	513,5

The MMT-M shows thermal decomposition steps at 72 and 680 °C. These are attributed to the dehydration of physically adsorbed water and water molecules around the complex and to the dehydroxylation respectively of the montmorillonite (Xi et al., 2004). The DTG patterns for complexes-MMT- exhibit generally four desorption peaks on the DTG curves with maxima in the region ~164-191°C, ~415-460°C, ~508-523°C and 634-675°C. The first DTG step under 200°C is assigned to the dehydration of physical adsorbed water for clay and water molecules around Ni(tbz)₂.2H₂O and for Co(tbz)₂.2H₂O, the second step at 415-460°C corresponds to decomposition of free ligand, the third step at 508-523°C is attributed to the complexes degradation and the last step at 634-675°C corresponds to the clay dehydroxylation.

The TGA results indicated that the thermal stabilities of these complexes were relatively high and the initial decomposition temperatures at 5% weight loss (T_{0.05}) were more than 300°C.

TGA results showed that MMT-M(tbz)₂ complexes possess greater thermal stability compared to complex-MMTs cited in the literature (Kubranova et al., 2003; Khaorapapong and Ogawa, 2007; Šnircová et al., 2009).

IV. Conclusion

In this work, we describe the preparation hybrid metal complexes and montmorillonite by two different methods: the first is an intercalation direct of the complex the second one is the cationic exchange of sodium by Co (Ni) then the interaction of the monionic clay with the free ligand. The X-ray powder diffraction, Infrared, thermal analysis showed that metal complexes of thiabendazole and

the free thiabendazole were successfully intercalated into interlayer spaces of montmorillonite. The intercalated thiabendazole formed metal-thiabendazole complexes $M(tbz)_2$ in the interlayer spaces of montmorillonites justified by the same basal spacing d_{001} and the vibration bands of complexes. Therefore, MMT-metal thiabendazole complexes can combine the drug delivery and catalytic properties.

References

- Balek, V., Beneš, M., Šubrt, J., Pérez-Rodríguez, J.L., Sánchez-Jiménez, P.E., Pérez-Maqueda, L.A., Pascual-Cosp, J., 2008. Thermal characterization of montmorillonite clays saturated with various cations. *J. Therm. Anal. Calorim.* 92, 191–197.
- Camden, J.B., 1999. pharmaceutical composition for inhibiting the growth of viruses and cancers comprising thiabendazole. US Patent 5880144.
- Devereux, M., McCann, M., others, 2004. Synthesis, antimicrobial activity and chemotherapeutic potential of inorganic derivatives of 2-(4'-thiazolyl) benzimidazole “thiabendazole”: X-ray crystal structures of $[\text{Cu}(\text{TBZH})_2\text{Cl}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{EtOH}$ and TBZH_2NO_3 (TBZH= thiabendazole). *J. Inorg. Biochem.* 98, 1023–1031.
- Devereux, M., O Shea, D., Kellett, A., McCann, M., Walsh, M., Egan, D., Deegan, C., Kędziora, K., Rosair, G., Müller-Bunz, H., 2007. Synthesis, X-ray crystal structures and biomimetic and anticancer activities of novel copper(II)benzoate complexes incorporating 2-(4'-thiazolyl)benzimidazole (thiabendazole), 2-(2-pyridyl) benzimidazole and 1,10-phenanthroline as chelating. *J. Inorg. Biochem.* 101, 881-892.
- Fitch, A., 1990. Clay modified electrodes: a review. *Clays Clay Miner.* 38, 391–400.
- Grevy, J.M., Tellez, F., Bernés, S., Nöth, H., Contreras, R., Barba-Behrens, N., 2002. Coordination compounds of thiabendazole with main group and transition metal ions. *Inorg. Chim. Acta* 339, 532.
- Hackett, E.; Manias, E.; Giannelis, E. P. (1998). Molecular Dynamics Simulations of Organically Modified Layered Silicates. *J. Chem. Phys.* 108, 7410-7415
- Jona, E., Kubranova, M., Sirota, A., Kopcova, M., 2001. Thermal and infrared study of desorption of pyridine and pyridine derivatives from Ni-exchanged montmorillonite. *J. Therm. Anal. Calorim.* 63, 807–813.
- Kerboeuf, D., Aycardi, J., 1999. Unexpected increased thiabendazole tolerance in *Haemonchus contortus* resistant to anthelmintics by modulation of glutathione activity. *Parasitol. Res.* 85, 713.
- Khaorapapong, N., Ontam, A., Youngme, S., Ogawa, M., Solid-state intercalation and in situ formation of cadmium sulfide in the interlayer space of montmorillonite. *J. Phys. Chem. Solids* 69, 1107-1111.

- Khaorapapong, N., 2010. In situ complexation of thiourea in the interlayer space of copper(II)-montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 50, 414-417.
- Khaorapapong, N., Kuroda, K., Ogawa, M., 2002. Intercalation of 8-hydroxyquinoline into al-smectites by solid-solid reactions. *Clays Clay Miner.* 50, 428-434.
- Khaorapapong, N., Ogawa, M., 2007. Solid-state intercalation of 8-Hydroxyquinoline into Li(I)-, Zn(II)- and Mn(II)-montmorillonites. *Appl. Clay Sci.* 35, 31-38.
- Kowala, C., Murray, K.S., Swan, J.M., West, B.O., 1971. Transition metal complexes of thiabendazole. *Aust. J. Chem.* 24, 1369–1375.
- Kubranova, M., Jona, E., Rudinska, E., Nemcekova, K., Ondrušová, D., Pajtášová, M., 2003. Thermal properties of Co-, Ni- and Cu-exchanged montmorillonite with 3-hydroxypyridine. *J. Therm. Anal. Calorim.* 74, 251–257.
- Lagaly, G., Fernandez Gonzales, M. and Weiss, A. (1976) Problems in layer-charge determination of montmorillonites. *Clay Miner.* 11, 173–187.
- Malferrari, D., Brigatti, M.F., Laurora, A., Medici, L., Pini, S., 2006. Thermal behavior of Cu(II)-, Cd(II)-, and Hg(II)-exchanged montmorillonite complexed with cysteine. *J. Therm. Anal. Calorim.* 86, 365–370.
- Mothilal, K.K., Karunakaran, C., Rajendran, A., Murugesan, R., 2004. Synthesis, X-ray crystal structure, antimicrobial activity and photodynamic effects of some thiabendazole complexes. *J. Inorg. Biochem.* 98, 322–332.
- Ohkawa, M., Nishikawa, Y., 1990. thiabendazole containing antifungal composition. US Patent 4962093
- Pastre, I., do Nascimento Oliveira, I., Moitinho, A., de Souza, G., Ionashiro, E., Fertonani, F., 2004. Thermal behaviour of intercalated 8-hydroxyquinoline (oxine) in montmorillonite clay. *J. Therm. Anal. Calorim.* 75, 661-669.
- Pinnavaia, T.J., 1983. Intercalated clay catalysts. *Science* 220, 365-371.
- Purnell, J.H., Yun, L., 1993. Ionic migration and charge reduction in Ni²⁺-, Co²⁺-and Zn²⁺-exchanged Texas montmorillonite. *Catal. Lett.* 18, 235–241.

Shi, Q., Tan, S., Yang, Q., Jiao, Z., Ouyang, Y., Chen, Y., 2010. Preparation and characterization of antibacterial Zn^{2+} -exchanged montmorillonites. *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.* 25, 725-729.

Šnircová, S., Jóna, E., Lajdová, L., Jorik, V., Drábik, M., Pajtášová, M., Ondrušová, D., Mojumdar, S.C., 2009. Ni-exchanged montmorillonite with methyl-, dimethyl- and trimethylamine and their thermal properties. *J. Therm. Anal. Calorim.* 96, 63–66.

Szilágyi, I., Labádi, I., Hernadi, K., Kiss, T., Pálinkó, I., 2005. Montmorillonite intercalated Cu(II)-histidine complex - synthesis, characterization and superoxide dismutase activity. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 158, 1011-1018.

Van Landschoot, R.C., Van Hest, J.A.M., Reedijk, J., 1976. Metal coordination compounds of thiabendazole. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38, 185-190.

Werner, D., 1979. Process for the preparation of a water-soluble complex of 2-(4'-thiazolyl)benzimidazole and for the preparation of anthelmintic fungicidal compositions. US Patent 4160029

Wisniewski, M.Z., Glowiak, T., Opolski, A., Wietrzyk, J., 2001. Synthesis, Characterization and Antiproliferative Activity of the Co (II), Ni (II), Cu (II), Pd (II) and Pt (II) Complexes of 2-(4-Thiazolyl) Benzimidazole (Thiabendazole). *Met. Based Drugs* 8, 189–194.

Xi, Y., Ding, Z., He, H., Frost, R.L., 2004. Structure of organoclays--an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *J. Colloid. Interface Sci.* 277, 116-120.

Yan-Jua, C.U., Guang-Ganga, L.I., 2009. Crystal Structure of a Cu(II) Coordination Polymer: $[\text{Cu}(\text{IP})(\text{TBZH})]_{2n}$ (TBZH= Thiabendazole, IP= Isophthalic Acid). *Chinese J. Struct. Chem.* 28, 434-43

Chapitre V

Chitosan-Montmorillonite Bio- based Aerogel Hybrid Microspheres

H. Ennajih, R. Bouhfid, E. M. Essassi, M. Bousmina, A. El Kadib; Microporous and Mesoporous Materials 152 (2012) 208–213

ABSTRACT.

Natural and biocompatible porous hybrid microspheres have been prepared by gelation of an intercalated “chitosan-montmorillonite” solution followed by drying with super-critical CO₂. This drying method allowed generating an open framework of fibrillar chitosan-montmorillonite in which chitosan is petrified by the clay platelets. Monitoring the formation of the dispersed colloidal beads microspheres by wide angle X-ray diffraction analysis evidenced the ingress (in acidic solution) and the egress (in basic solution) of chitosan scaffold within and from the montmorillonite galleries. Consistently with their high surface areas and enhanced accessibility, aerogel microspheres are found to be three times superior to their xerogel version in terms of methylene blue uptake. The presented hybrid materials take advantages from the chemical reactivity of chitosan backbone and the higher stability of clay platelets and pave the way toward positive synergetic effects.

KEYWORDS: chitosan, montmorillonite, hybrid materials, supercritical drying, aerogels.

I. INTRODUCTION

The use of natural, non-petrochemical resources as starting materials for the synthesis of chemicals and products is of great interest from both economic and ecological viewpoints.¹ The subject is gaining increasing attention and is mainly driven by a shift from petrochemical-based feedstocks to

more available bio-based materials such as polysaccharides,^{2,3} carbonaceous materials,⁴ as well as natural vegetable and animal oils and fats.⁵⁻⁹ A special trend in the field concerns the synthesis and application of hybrid materials combining natural polymers with inorganic solids.¹⁰⁻¹³ Along these lines, chitosan (an amino-polysaccharide) and clay (an inorganic solid) constitute interesting candidates for the nanoscale combination of dissimilar organic and inorganic building blocks. The former constitutes the second most abundant biological resource next to cellulose with an annual production of several billion tons per year,¹⁴ and it is currently used in many fields of applied science at the interface of chemistry and biology.¹⁵⁻¹⁷ Clay is another class of natural silicate material with a unique layered structure offering various possibilities for application as, for example, adsorbents, filters, catalysts, fillers for polymer nanocomposites, host materials for functional guests, molecules and living organisms, and as a stabilizing medium for nanoparticles.¹⁸⁻²⁵

Although the combination of clay and chitosan has been the subject of much preceding work,²⁶⁻³⁰ the majority of the reported results dealt with aspects pertaining to their mechanical and rheological properties.^{28, 31-33} In contrast, control of the textural properties of clay–chitosan mixtures including the specific surface area enhancement and the corresponding influence on their reactivity has been only marginally addressed. Engineering the network of solid materials is of utmost interest for controlling host–guest interactions – especially when it is intended to be used in adsorption, sensing, catalysis or drug delivery systems.³⁴⁻³⁶ In particular, aerogel-based materials are of interest due to their large volume-to-mass ratio and have been used in many areas ranging from insulating materials to aerospace applications.³⁷ Surprisingly, only a very limited number of investigations deal with aerogel–based clay–polymer nanocomposite materials.³⁸

Recently, our research activity focuses on the use of a polymeric chitosan gel as a porous mould to design bi–functional acid–base chitosan–titania microspheres,³⁹⁻⁴¹ siliceous amino–functionalized materials,⁴² hierarchical chitosan–redox cluster solids⁴³ and porous metal oxides with filamentary nanostructures.⁴⁴ The efficiency of this strategy relies on the ability of chitosan to provide open, hydrogel building blocks by gelation (achieved with pH inversion), which allows for synthesis of the structured polymer in the form of self-standing microspheres.⁴⁵ The drying of these gel–based hydrocolloids with super–critical CO₂ has been found to prevent the commonly observed collapse of the pores normally attributed to the capillary stress exerted on the network upon solvent removal.^{46, 47} Consequently, the dried materials displayed a high degree of porosity and enhanced accessibility. These interesting results prompted us to investigate the possibility of structuring hybrid microspheres with complex topology based on intercalative “chitosan-montmorillonite” solution mixtures and to assess the effectiveness of the CO₂ supercritical drying in generating a new family of surface-reactive

porous materials. This route provides a new opportunity to obtain useful materials, with promising applications in adsorption and catalysis, from two of the less energy-intensive natural resources.

II. EXPERIMENTAL

Characterization of materials. Nitrogen sorption isotherms at 77 K were obtained using a Micromeritics ASAP 2010 Micromeritics apparatus. Prior to measurement, the samples were degassed for 10 h at 80 °C. The surface area (S_{BET}) and the energetical parameter (C_{BET}) were determined from BET treatment in the range of 0.04–0.3 P/P_0 assuming a surface coverage of the nitrogen molecule estimated to 13.5 Å². SEM images were obtained using a Hitachi S4500 microscope. TEM images were obtained using a JEOL 1200 EX II (120 kV). Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were performed using a Bruker D8 Discover diffractometer equipped with CuK α radiation, and a GADDS detector. The angular range (2θ) was scanned from 2° to 15° at a step size of 0.02°, and the working voltage and current were, respectively, 45 kV and 100 mA. Thermogravimetric analyses (TGA) were performed on a Q500 (TA instrument) using a heating rate of 20 °C/min from room temperature to 800 °C under air. IR spectra were recorded on an ABB Bomem FTLA 2000-102 FTIR instrument (ATR: SPECAC GOLDEN GATE). MAS NMR spectra were acquired on a Bruker Avance 300 DPX spectrometer operating at 75.467 MHz under cross-polarization conditions. Chitosan (Aldrich high molecular weight with 20% acetylation) was used as the polymeric component. Natural montmorillonite was purchased from Southern Clay Product Inc. (Gonzales, Texas) under the trade name of Cloisite-Na⁺. It was received as fine particle powder (with a CEC= 95 mEq/100g and an interlayer spacing d_{001} = 1.2 nm).

Typical preparation of M:50-50 microspheres gel. First, soluble chitosan is prepared by dissolution of 500 mg of chitosan in acidic aqueous solution (1% acetic acid in 100 mL H₂O) followed by dispersing 500 mg of Na-MMT in that solution. Total dissolution was obtained by stirring 3h at room temperature. Gelation was obtained by dropping the chitosan solution via a 0.8 mm syringe needle into a (0.1 N) NaOH solution. The MMT-chitosan microspheres were left in the alkaline solution for 2 h, filtered, and washed until a neutral pH solution. Alcogel microspheres were then prepared by successive immersion in baths of water/ethanol 80%-20%; 60%-40%; 40%-60%; 20%-80% and 100% ethanol. The microspheres were exchanged again with CO₂ and then the microspheres were dried under supercritical conditions (73.8 bar, 31.5 ° C) using a Polaron 3100 apparatus. The resulting aerogel material was denoted M:x-y.

II.1. Adsorption of methylene blue:

The adsorptive capacity of M:50-50 aerogels and xerogel have been determined by adding an increasing 2 mL volume (starting from 2 to 20 mL) of a solution of methylene blue (1g/L) to a fixed amount of M:50-50 (50mg). The mixture was stirred for 24h until equilibrium was reached. After centrifugation the supernatant was analyzed by UV-visible spectrometer to determine the amount of methylene blue adsorbed.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Hydrocolloid-forming polysaccharides are natural polyelectrolytes able to gelify water when added in tiny mounts. In the case of chitosan, physical hydrogels are formed by various reversible links, as in ionically crosslinked hydrogels and polyelectrolyte complexes, or in entangled gels. The latter are formed by pH inversion which consists in solubilising chitosan in an acidic aqueous medium followed by its precipitation in an alkaline solution. One of the tasks treated in this contribution was to investigate to what extent clay loading may affect the capability of chitosan to yield complex gel-based microspheres given that clay addition affects the visco-elastic properties of chitosan,⁴⁸ which would in turn affect its gelation and swelling behaviour. Indeed, a series of experiments have been carried out to structure clay–chitosan hybrids with various clay and chitosan weight compositions ranging from 20–80 wt% to 80–20 wt%, respectively (denoted M:x-y where x and y correspond to the amount of clay and chitosan, respectively). Upon contacting the basic solution, the abrupt change in the environment of amino groups of the polysaccharide from ammonium species to free amines resulted in a rapid entanglement of the fibrillar network in which MMT is initially dispersed. Interestingly, all ratios of MMT–chitosan resulted in gelation and allowed for the synthesis of structured hybrid gels in the form of microspherical self-standing beads (Fig. 1).

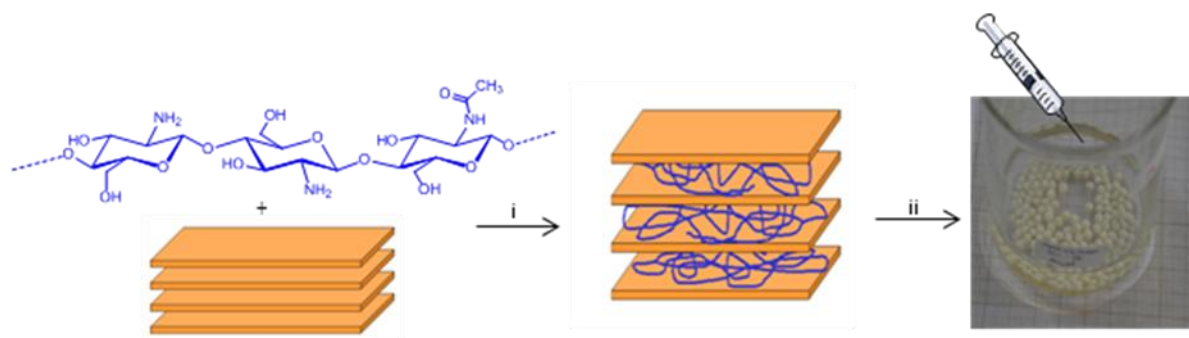


Fig. 1. Multi-step preparation of hydrogel microspheres: i) intercalation of chitosan within the MMT galleries in acidic medium. ii) gelation under basic conditions.

The microspheres were extensively washed until a solution of neutral pH was obtained. Alcogel microspheres were prepared by successive immersion in baths of water/ethanol with increasing ethanol volume fraction up to 100% ethanol. This gradual replacement of water with alcohol is necessary to prevent the shrinkage that may occur during the hydrogel–alcogel transition. Ethanol was then exchanged with liquid CO₂ and the resulting CO₂-soaked microspheres were then pressurized and heated above the critical point of CO₂ (31.5°C, 73.8 bar) to enable supercritical drying of the hybrid materials. To examine the effect of the supercritical drying process, the M:50-50 alcogel was also prepared via ambient evaporative drying to provide a comparative xerogel hybrid material. Whereas significant shrinkage was observed for the latter because of the interfacial stresses exerted on the material skeleton upon solvent removal (S1), corresponding aerogels were found to preserve their initial volume, thus emphasizing the effectiveness of the super-critical drying process in retaining the porosity within the as-synthesized microspheres (Fig. 2).

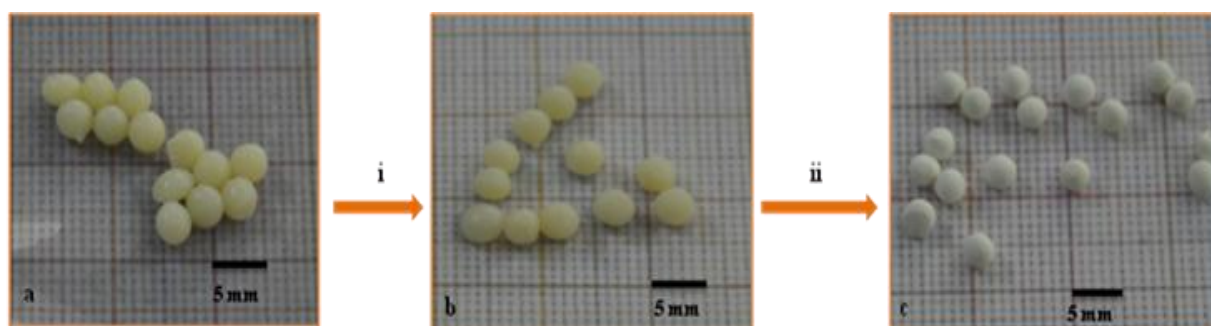
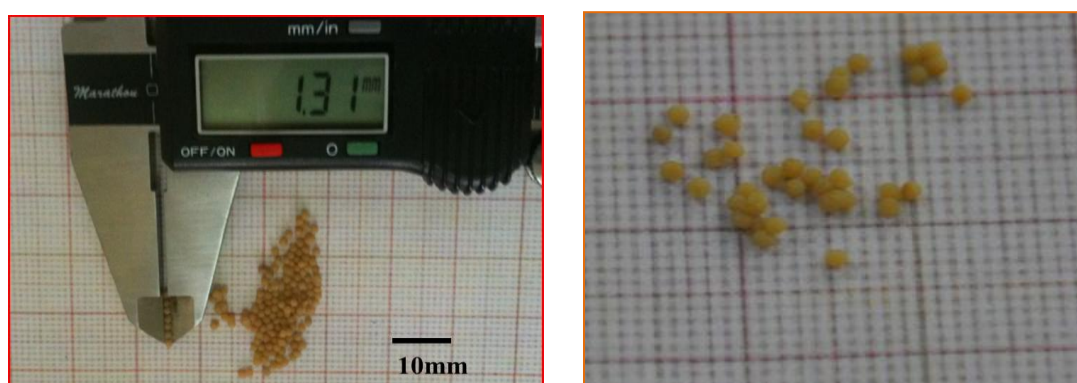
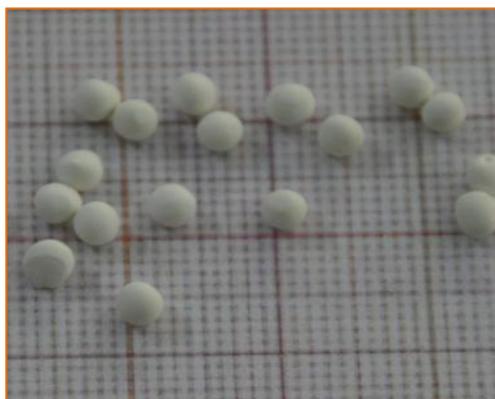
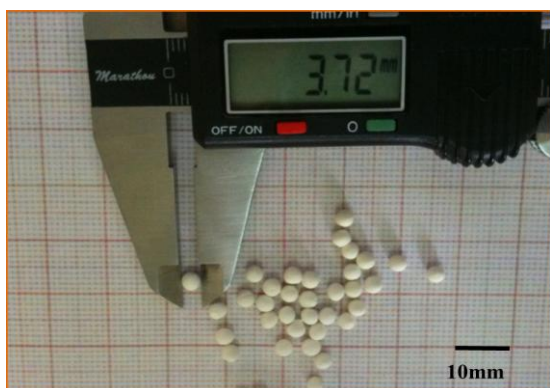


Fig. 2. Multi-step preparation of M:50-50 (a: hydrogel. b: alcogel. c: aerogel). i) immersion in ethanol. ii) CO₂ supercritical drying.



M:50-50 xerogel microspheres



M:50-50 aerogel microspheres



M: 70-30 aerogel microspheres

The integrity of the materials has been investigated by ^{13}C , ^{29}Si and ^{27}Al CP MAS NMR spectroscopy. ^{13}C CP MAS NMR of M:50-50 exhibited signals characteristic of chitosan (Fig. 3). The peaks at 23.3 ppm and 173.9 ppm correspond to the methyl and carbonyl moieties of the N-acetyl groups, respectively. The signals at 57, 75, 82 and 104 ppm are assigned to the methylene groups in different environments. ^{29}Si CP MAS NMR spectra showed a signal at -92 ppm with a shoulder at -81 ppm. The former is assigned to silicon atom surrounded by three siloxy groups Si-O-Si and the latter corresponds to Si bridged to two Al-O-Si fragments (S2a). ^{27}Al CP MAS NMR spectra of M:50-50 displayed two signals at 1.4 ppm and 70 ppm corresponding to the octahedral and tetrahedral aluminum sites in the framework of MMT clay,^{49, 50} respectively (S2b).

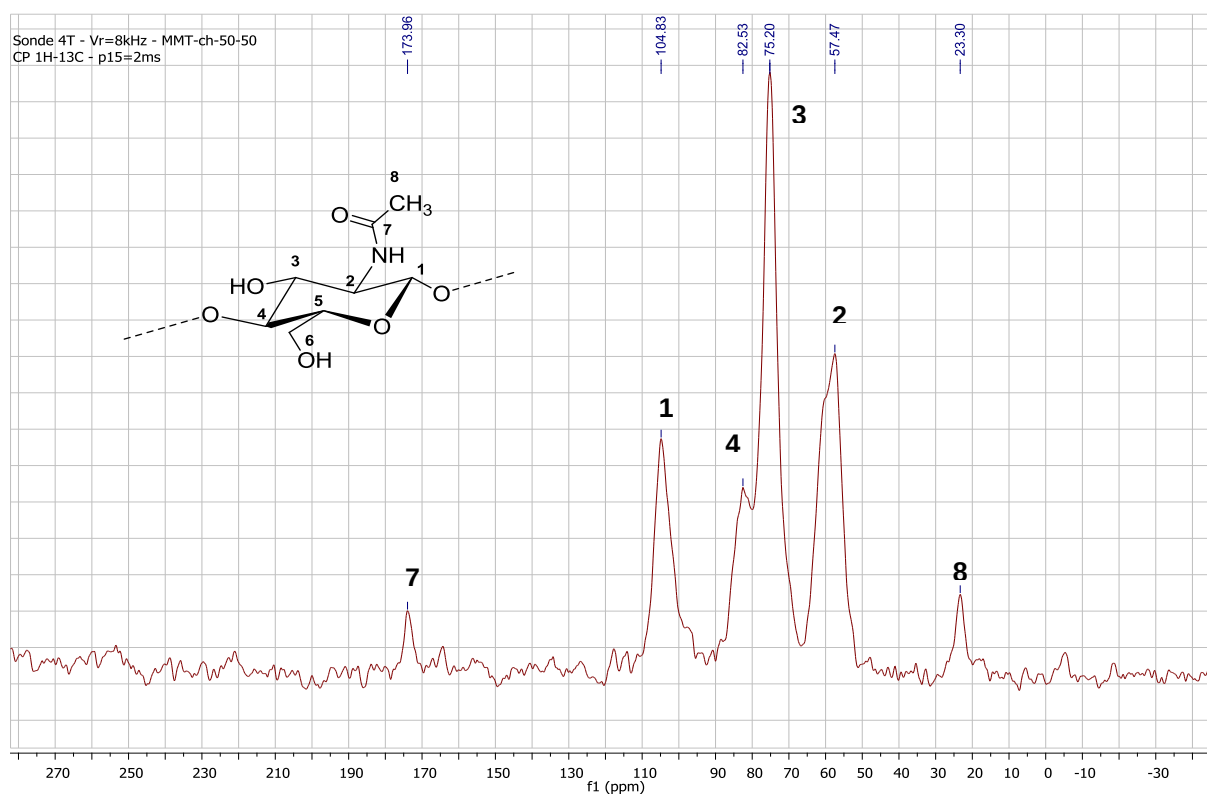
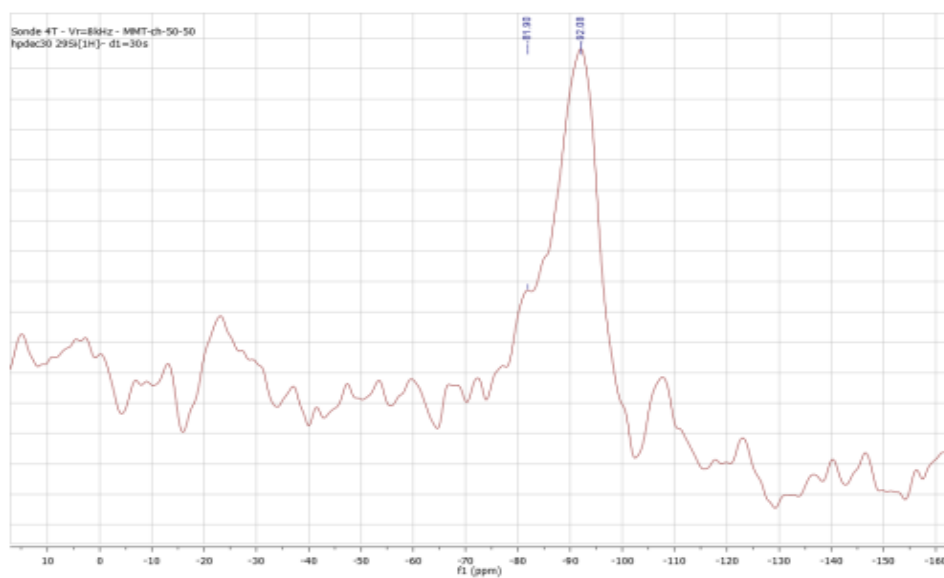


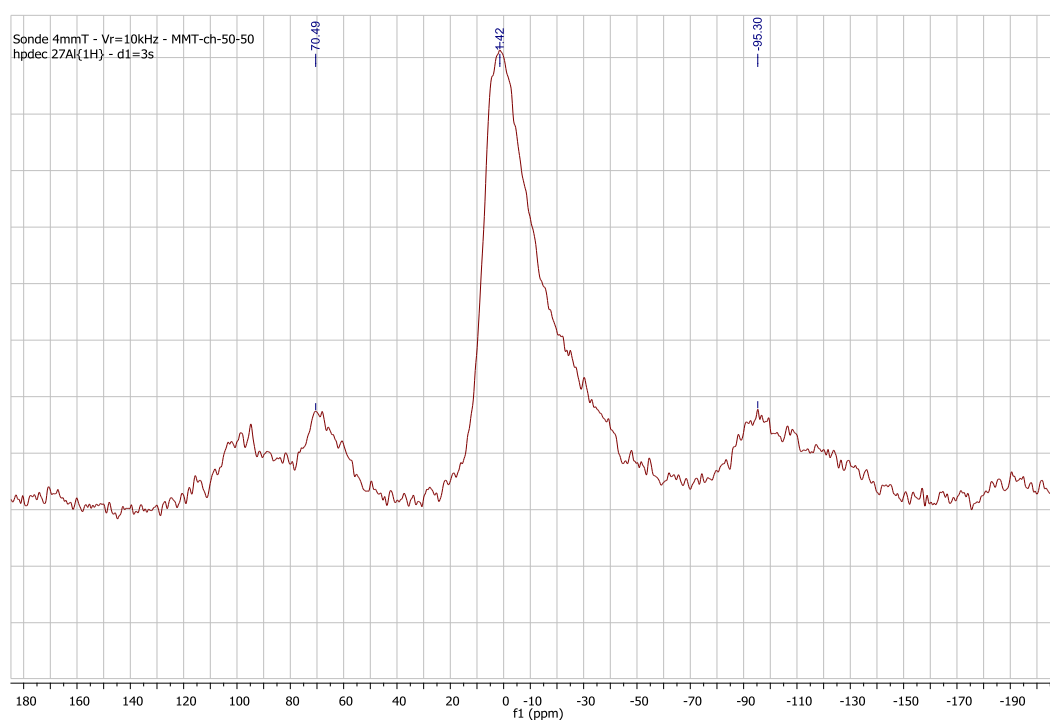
Fig. 3. MAS ^{13}C NMR of M:50-50

S2b: MAS ^{29}Si NMR of M:50-50



CP MAS ^{29}Si NMR of M :50-50

S2c : CP MAS ^{27}Al NMR spectra of M:50-50



^{27}Al NMR spectra of M:50-50

The degradation profile, monitored by Thermogravimetric analysis (TGA), is consistent with the organic-inorganic nature of these materials and showed significant improvement in the thermal stability with increasing the amount of clay in the microspheres (Fig 4). The organic polymer content, as determined by thermogravimetric analysis (TGA), is in nice agreement with the theoretical values, which provides evidence in support of the homogeneity of the material starting from the early stage of microsphere formation and discards any possible leaching of clay during the gelation process (Table 1).

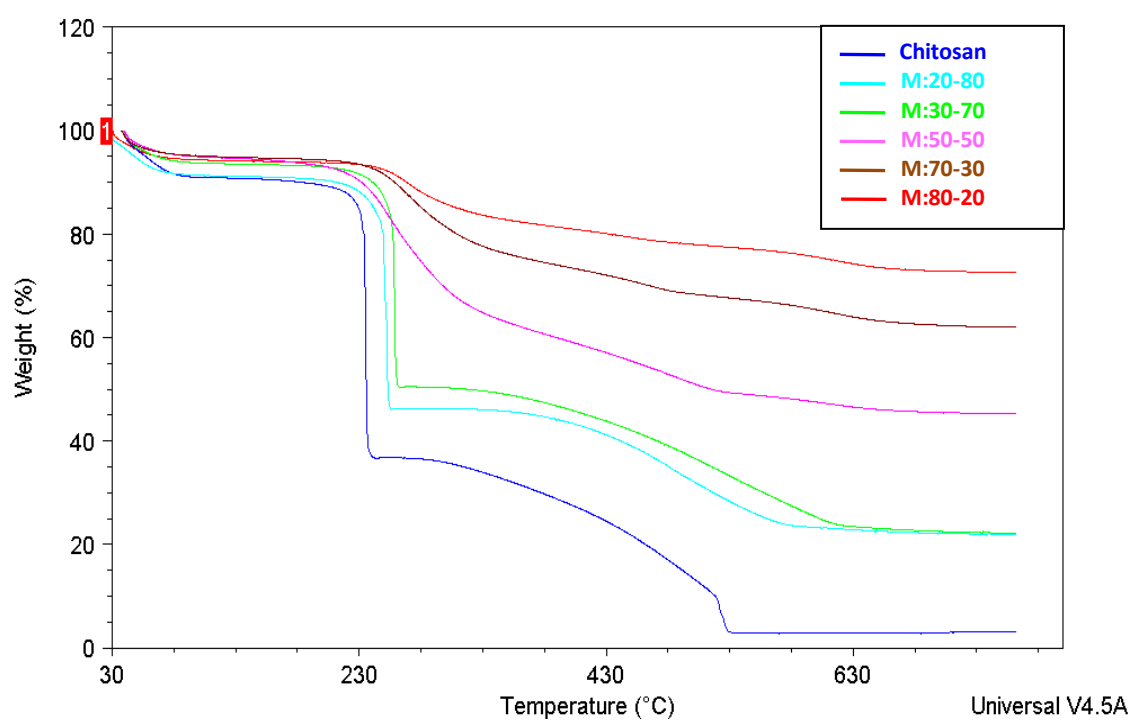


Fig. 4. Thermogravimetric analysis of aerogel hybrid materials.

Furthermore, these microspheres have been characterized by nitrogen sorption, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) to gain a better understanding of their texture and morphology.

Table 1. Textural properties of MMT-chitosan hybrid materials.

Entry	Material	^a Interlayer space (nm)	^b S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	^c % MMT- chitosan
1	chitosan	-	120	0-100
2	Na-MMT	1.20	32	100-0
3	M:20-80	1.55	181	23-77
4	M:30-70	1.55	170	31-69
5	M:50-50	1.30	321	51-49
6	M:70-30	1.28	247	67-33
7	M:80-20	1.28	64	78-22

^a from XRD. ^b from nitrogen adsorption analysis. ^c from TGA

Nitrogen physisorption analysis highlights the high specific surface areas of these materials, varying from 180 to 320 m².g⁻¹ (Table 1). The profiles of the adsorption–desorption isotherms indicate that these materials display a continuous network of pores of size ranging from the mesoporous to macroporous domains (Fig. 5). A maximum of the specific surface area was reached for a 50-50 ratio of MMT–chitosan hybrid material (entry 5, Table 1). Beyond a ratio of 80-20 MMT–chitosan, there is not enough chitosan to ensure good dispersion of the clay – resulting in a decrease of nitrogen uptake capacity to 64 m².g⁻¹ (entry 7, Table 1). SEM images corroborate these observations and showed an open framework built from the connections of the fibrillar network of the chitosan biopolymer (Fig. 5). There is a great similarity between the fibers generated by gelling native chitosan and in processing intercalative “chitosan-montmorillonite” mixtures (S4). The porosity comes essentially from the spaces between the fibers and is generally greater than 200 nm in agreement with the dual large meso- and macro-porous network observed in nitrogen sorption isotherms. However, with an increased amount of clay, the layered platelets (and sometimes stacks) lying between the fibrous matrix become visible, which may account for the reduced specific surface area in M:80-20 (entry 7, Table 1). TEM analysis indicates moreover a fibrous and mono-directional growth of the intercalated clay probably resulting from the transcription of the organic fibers (S5). There are also some aggregated platelets and particles of 0.1 µm in diameter in perfect consistency with SEM observations and nitrogen sorption measurements. All together, these observations suggest two kind of interplays between the two mixed partners: i) a petrification of the organic fibers by mineral clay due to the strong electrostatic

interactions between the positively charged chitosan surface and the negatively charged clay and ii) an entanglement of the clay platelets between the physically reticulated polymer backbone upon formation of its secondary structure via pH inversion.

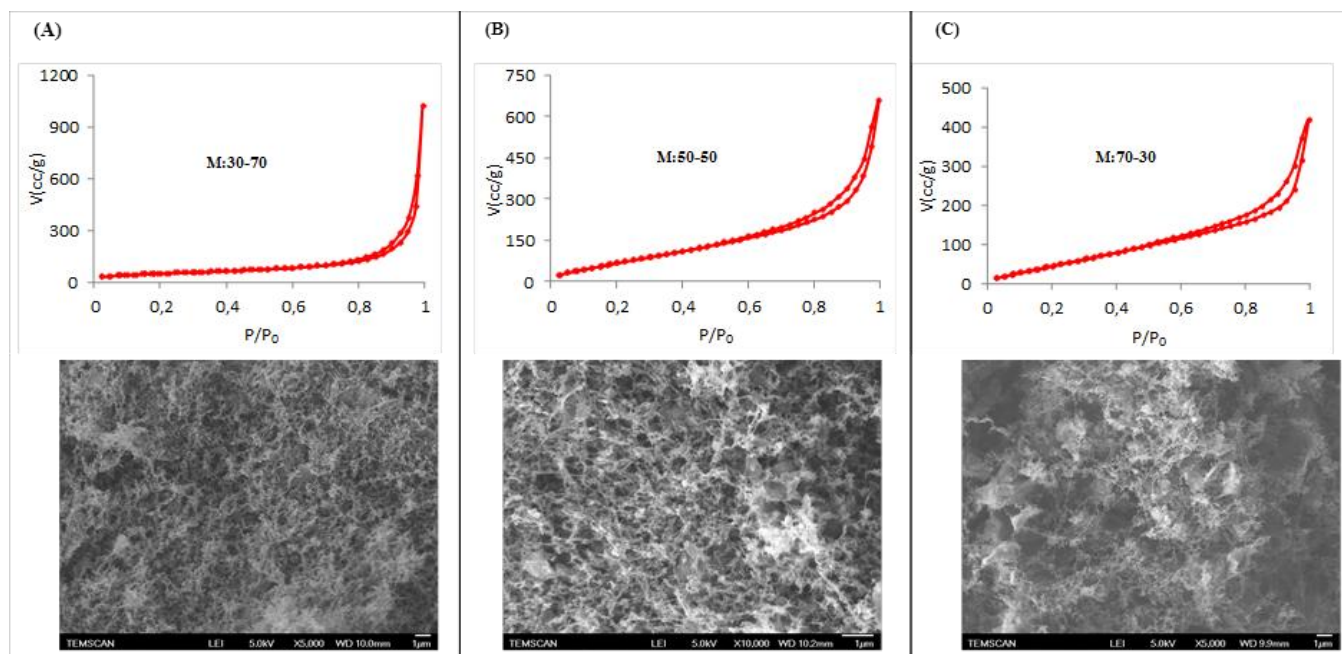


Fig. 5. Nitrogen sorption isotherms and SEM micrographs of MMT-chitosan hybrid microspheres (scale bar 1 μm). (A) M:30-70. (B) M:50-50. (C) M:70-30.

A question arises concerning the clay–chitosan interactions in these three-dimensional aerogels. Basically, one can identify three kinds of interactions,^{26-33, 51} namely: i) intercalated polymer–layered silicate (well-ordered multilayer morphology), ii) tactoids or flocculated polymer–layered silicate (intercalated stacks are flocculated due to the hydroxylated edge–edge interactions) and iii) exfoliated polymer–layered silicate (silicate layers are completely dispersed in the polymer). To elucidate these interactions, wide angle X-ray diffraction has been performed. The latter allowed an estimation of the gallery height from d_{001} values. The XRD pattern of Na-MMT clay showed a reflection peak at about $2\theta = 7.4^\circ$, corresponding to a basal spacing of 1.21 nm. The shift to lower angle in these hybrid microspheres indicates the formation of an intercalated nanostructure. The intercalation seems to reach its maximum for M:20-80 with an expansion of the interlayer space to 1.55 nm (Fig. 6). In M:50-50, the gallery height decreases to 1.30 nm and continues to decrease to 1.28 nm for M:80-20.

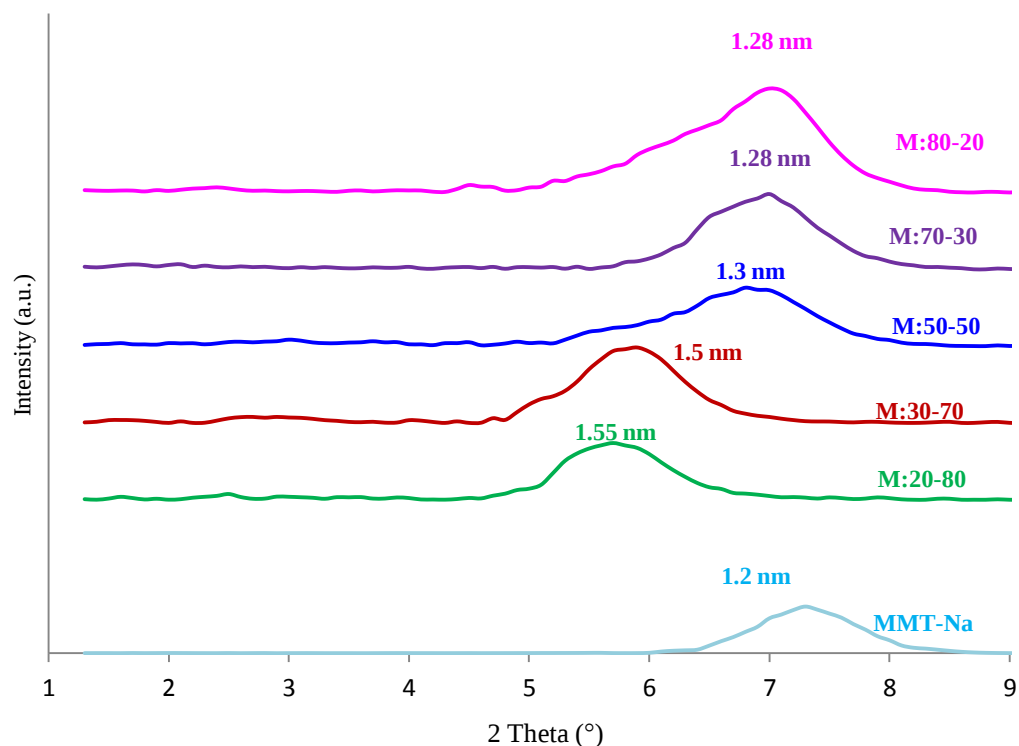


Fig. 6. Wide angle X-ray diffraction of the aerogel based materials.

By examining the dried acidic solution intermediate of M:50-50 (in which NH_2 groups of chitosan are protonated to form NH_3^+), two peaks appear at 1.47 nm and 4.1 nm (Fig. 7) – highlighting two kinds of interactions in the galleries. The former corresponds to the intercalation of one chain of the biopolymer within the galleries by exchanging sodium ions with different ammonium groups of chitosan,^{26, 27} and the peak at 4.1 nm can be attributed to the multilayered intercalation of several chitosan chains in the interlayer space of the galleries. The comparison of d_{001} values in the starting Na-MMT, clay-chitosan acidic intermediate and aerogel clay–chitosan strongly suggests an ingress (in acidic media) and egress (under basic conditions) of the polysaccharide chains within the galleries of these nanocomposite materials (Fig. 7). A plausible explanation is that, in the basic solution necessary for the gel formation, the ammonium groups are deprotonated to generate free $-\text{NH}_2$ functions (evidenced by a shift in the infra-red absorption peak from 1524 cm^{-1} to 1588 cm^{-1} : S6). This significantly decreases the electrostatic interactions of the interlayer gallery of MMT with chitosan. Simultaneously, the smallest sodium anions (from the basic solution) diffuse into the galleries to satisfy the need for charge matching. This further accelerates the expulsion of the chains from the interlayer space of MMT, and is in good agreement with the shift observed in XRD diffraction peaks.

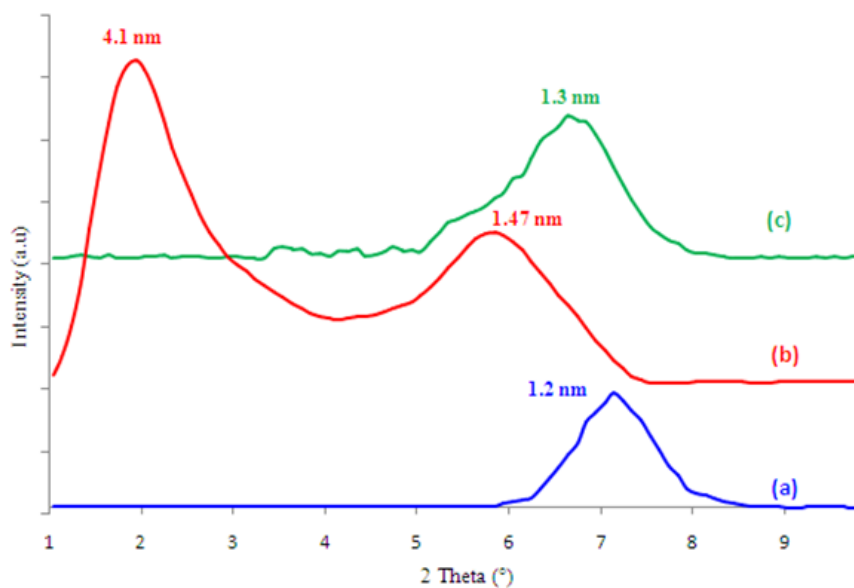


Fig. 7. Wide angle X-ray diffraction analysis of : (a) the starting MMT-Na. (b)= M:50-50 acetic acid intermediate solution. (c)= M:50-50 aerogel microsphere.

To demonstrate the potential use of these materials, the adsorption of methylene blue has been assessed by using aerogel and xerogel hybrid clay–chitosan (M:50-50) microspheres. The aerogels were found to be superior to their xerogel counterparts in terms of methylene blue uptake by more than three times, which is consistent with their high specific surface areas and enhanced accessibility (Fig. 8).

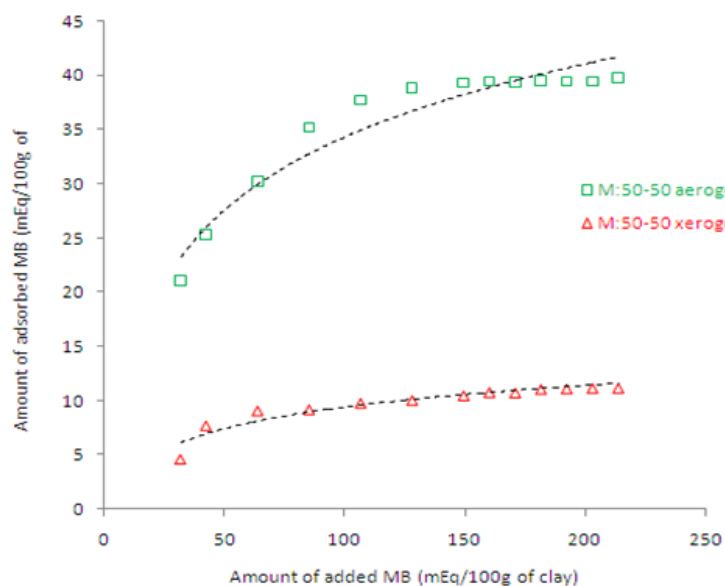


Fig. 8. Adsorption of MB on M:50-50-aerogel and M:50-50-xerogel.

IV. 4. Conclusions

In conclusion, pH inversion with samples of dispersed clay–chitosan solution followed by supercritical CO₂ drying of the resulting microspheres provides access to a new family of surface reactive organic-inorganic hybrid materials with hierarchical porosity. Depending on the clay-chitosan ratio, the specific surface area of these materials varies between 170 and 321 square meters per gram. The simplicity of this method is illustrated by the non necessary use of high temperature and pressures needed in the current melt-mix technology for dispersing the charge within the polymer. Moreover, gel formation and stability enhancement have been achieved without the classically used cross-linking via chemical modification, which unfortunately led to sacrifice three main advantages of chitosan: its biocompatibility, bioactivity and chemical reactivity. Hence, the microspheres described in this work take advantage on the reactivity of the –NH₂ groups of chitosan and the stability of clay galleries. Indeed, breakthroughs in adsorption and bio- or heterogeneous catalysis can be envisioned through the use of clay-chitosan microspheres with i) independent micro- and macro-porosity (by expanding the interlayer space of the platelets and/or the macroporosity of the reticulated fibers) and ii) selective surface site functionalisation (by chemical modification via the amino groups of chitosan and/or hosting metals or nanoparticles within the galleries).

Acknowledgments.

This work was supported by Hassan II Academy of Science and Technology, Morocco.

References.

- [1] Special issue of green materials: J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 8512–8514.
- [2] R. J. White, V. L. Budarin, R. Luque, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 3401-3418.
- [3] A. Gandini, *Macromolecules* 41 (2008) 9491-9504.
- [4] B. Hu, K. Wang, L. Wu, S. H. Yu, M. Antonietti, M. M. Titirici, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1-16.
- [5] M. A. R. Meier, J. O. Metzger, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2007) 1788-1802.
- [6] A. El Kadib, N. Katir, N. Marcotte, K. Molvinger, A. Castel, P. Riviere, D. Brunel, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 6004-6014.
- [7] Y. Xia, R. C. Larock, *Green. Chem.* 12 (2010) 1893–1909.
- [8] A. Philippaerts, S. Goossens, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *ChemSusChem.* 4 (2011) 684-702.
- [9] U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, H. J. Schafer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 3854–3871.
- [10] E. Dujardin, S. Mann, *Adv. Mater.* 14 (2002) 775-788.
- [11] E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, P. Aranda, K. Ariga, *Adv. Mater.* 22 (2010) 323-336.
- [12] M. Darder, P. Aranda, M. L. Ferrer, M. C. Gutierrez, F. del Monte, E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.* 2011, DOI: 10.1002/adma.201101617.
- [13] H. B. Yao, H. Y. Fang, X. H. Wang, S. H. Yu, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3764-3785.
- [14] K. Kojima, M. Yoshikuni, T. Suzuki, *J. Appl. Polym. Sci.* 24 (1979) 1587-1593.
- [15] M. N. V. Ravi Kumar, R. A. A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, H. Sashiwa, A. Domb, *J. Chem. Rev.* 104 (2004) 6017–6084.
- [16] E. Guibal, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 71-109.

- [17] M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 603-632.
- [18] S. Lee Swartzen-Allen, E. Matijevic, *Chem. Rev.* 74 (1974) 385-400.
- [19] A. J. Patil, S. Mann, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 4605-4615.
- [20] B. Wicklein, M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *Langmuir* 26 (2010) 5217–5225.
- [21] H. Zou, S. S. Wu, J. Shen, *Chem. Rev.* 108 (2008) 3893-3957.
- [22] S.S. Ray, M. Bousmina, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 962–1079.
- [23] M.F. Boyaud, A. Ait-Kadi, M. Bousmina, A. Michel, P. Cassagnau, *Polymer* 42 (2001) 6515-6526.
- [24] G. D. Yadav, S. S. Naik, *Org. Process Res. Dev.* 4 (2000) 141–146.
- [25] E. P. Giannelis, E. G. Rightor, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3880–3885.
- [26] M. Darder, M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3774-3780.
- [27] M. Darder, M. Lopez-Blanco, P. Aranda, A. J. Aznar, J. Bravo, E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1602-1610.
- [28] S. F. Wang, L. Shen, Y. L. Tong, L. Chen, I. Y. Phang, P. Q. Lim, T. X. Liu, *Polym. Degrad. Stab.* 90 (2005) 123-131.
- [29] D. Depan, A. P. Kumar, R. P. Singh, *Acta. Biomaterials* 5 (2009) 93-100.
- [30] H. B. Yao, Z. H. Tan, H. Y. Fang, S. H. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 1-6.
- [31] E. Gunister, D. Pestreli, C. H. Unlu, O. Atici, N. Gungor, *Carbohydr. Polym.* 67 (2007) 358-365.
- [32] Y. Xu, X. Ren, M. A. Hanna, *J. Appl. Polym. Sci.* 99 (2006) 1684-169.
- [33] S. Liang, L. Liu, Q. Huang, K. L. Yam, *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 5823-5828.
- [34] W. Schmidt, *ChemCatChem.* 1 (2009) 53–67.
- [35] B. Louis, G. Laugel, P. Pale, M. M. Pereira, *ChemCatChem*, 3 (2011) 1263–1272.

- [36] A. El Kadib, N. Katir, M. Bousmina, J. P. Majoral, *New J. Chem.*, 2012, DOI: 10.1039/c1nj20443b.
- [37] J. P. Randall, M. A. B. Meador, S. C. Jana, *ACS Appl. Mater. Interface* 3 (2011) 613-626.
- [38] S. Bandi, M. Bell, D. A. Shiraldi, *Macromolecules* 38 (2005) 9216-9220.
- [39] A. El Kadib, K. Molvinger, C. Guimon, F. Quignard, D. Brunel, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2198-2204.
- [40] A. El Kadib, K. Molvinger, M. Bousmina, D. Brunel, *Org. Lett.* 12 (2010) 948-951.
- [41] A. El Kadib, K. Molvinger, M. Bousmina, D. Brunel, *J. Catal.* 273 (2010) 147-155.
- [42] K. Molvinger, F. Quignard, D. Brunel, M. Boissiere, J. M. Devoisselle, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3367-3372.
- [43] A. El Kadib, A. Primo, K. Molvinger, M. Bousmina, D. Brunel, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 7940-7946.
- [44] A. El Kadib, K. Molvinger, T. Cacciaguerra, M. Bousmina, D. Brunel, *Micro. Meso. Mater.* 142 (2011) 301-307.
- [45] R. Valentin, K. Molvinger, F. Quignard, D. Brunel, *New J. Chem.* 27 (2003) 1690-1692. [46] S. S. Kistler, *J. Phys. Chem.* 36 (1932) 52-64.
- [47] A. C. Pierre, G. M. Pajonk, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4243-4266.
- [48] H. Eslami, M. Grmela, M. Bousmina, *J. Rheol.* 51 (2007) 1189-1222.
- [49] S. Komarneni, C. A. Fyfe, G. J. Kennedy, H. Strobl, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 45-47.
- [50] J. Sanz, J. M. Serratosa, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4790-4793.
- [51] S. S. Ray, M. Bousmina, *Polymer* 49 (2005) 12430-12439.

CHAPITRE VI

Préparation de nouveaux biocomposites polysaccharide- argile modifiée

A.EL KADIB; E. M. ESSASSI; R. BOUHFID; H. ENNAJIH; N° de publication : MA 4933
B1;Cl. internationale : C08D 235/00

Abrégé :

La présente invention concerne la fabrication des bio-composites utilisables dans le domaine agroalimentaire à base de biomatériaux; notamment l'argile et les polysaccharides. Le procédé comprend les étapes suivantes :

La synthèse des surfactants à base de molécules bioactives par alkylation en catalyse de transfert de phase, suivie par une quaternisation sous irradiation microonde ;

L'intercalation des feuillets d'argiles par les surfactants ; et la préparation de bio-films par dispersion de l'argile modifiée dans une solution de polysaccharide.

Domaine de l'invention :

La présente invention décrit la préparation de nouveaux matériaux biodégradables et bioactifs, composés de polymères de polysaccharide renforcés par des argiles préalablement modifiées par intercalation avec des molécules de thiabendazole réputées pour leur activité biologique. Ces matériaux se présentent macroscopiquement sous forme de films homogènes, stables et de bonne qualité. Ces films sont des candidats potentiels pour des applications comme l'emballage alimentaire (pour améliorer et/ou augmenter la conservation des denrées alimentaires) et pour toute utilisation biologique dans le domaine biomédical (pansement et autres).

Etat de la technique :

Depuis plusieurs années, les polymères d'origine naturelle suscitent un intérêt indéniable dans divers secteurs de technologie chimique. Parmi ces polymères, ceux issus de la biomasse et tout particulièrement les polysaccharides ont connu un développement remarquable comme substituant aux polymères issus de la fraction pétrolière (polystyrène, polyéthylène, polypropylène,...) grâce en particulier à leur image très positive de matériaux biocompatibles, biodégradables et ne présentant aucun danger pour la santé et l'environnement. L'un des polymères de cette série étant le chitosane, obtenu par déacétylation de la chitine qui est elle-même extraite de la carapace des crustacés. Le chitosane a la particularité d'être le seul polymère cationique d'origine naturelle, caractéristique conférée par la présence de groupements amines transformables en espèces cationiques (ammoniums) sous l'action du pH (à partir d'un $\text{pH} < 6.3$). Le chitosane n'est soluble que dans l'eau acidifiée (Aznaz, R. Harris, A. Heras, Current Organic Chemistry, 2010, 14, 308-330). La dissolution de ce polymère

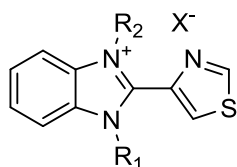
permet sa mise en œuvre sous forme de microsphères poreuses (A. El Kadib and M. Bousmina, Chem. Eur. J. 2012, 18, 8264 – 8277), de monolithes (T. Barroso, A. C. A. Roque, A. A.-Ricardo, RSC Advances, DOI: 10.1039/c0xx00000x), de membranes ou de films avec des épaisseurs bien contrôlées (F. J. Pavinatto, L. Caseli, O. N. Oliveira, Biomacromolecules 2010, 11, 1897 –1908). Dans cette direction, les films de chitosane trouvent de nombreuses applications dans le secteur biomédical (R. A. A. Muzzarelli, A. Muzzarelli, Advances in Polymer Science, 186, 2005, 151-209 ; M. N. V. Ravi Kumar, R. A. A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, H. Sashiwa, A. J. Domb, Chemical Review, 104, 2004, 6017-6084)) et pour l’emballage alimentaire (Chitosan Edible Films and Coating-A Review. H. M. C. Azerdo, D. d. Britto, O. B. G. Assiss, In: Chitosan: Manufacture, Properties and Usage Editor: Samuel P. Davis, pp 179-194). Les films de chitosane présentent cependant de sérieuses limitations concernant leurs propriétés mécaniques et leur stabilité chimique et thermique (N. Bordenave, S. Grelier, V. Coma, Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55, 9479-9488; C. Cancer, J. P. Vergano, J. L. Wiles, Journal of Food Science, 63, 1998, 1049-1053). Le caractère hydrophile du chitosane étant parmi les inconvénients majeurs de ce polymère. Pour pallier cette problématique, des films de chitosane ont été renforcés avec des « charges » inorganiques, essentiellement des argiles de type montmorillonite sodique (MMT-Na) par échange cationique (L. N. Luduena, V. A. Alvarez, A. Vasquez, Materials Science and Engineering : A, 460-461, 2007, 121-129; H. Ennajih, R. Bouhfid, E. Essassi, M. Bousmina, A. El Kadib, Micro. Meso. Mater. 2012, 152, 208 –213.). Cependant, la dispersion de la charge, l’homogénéité du matériau et la qualité du film sont largement améliorés par modification de la montmorillonite. Cette modification par intercalation communément réalisée avec des chaînes ammoniums hydrophobes offre l’avantage d’augmenter la distance interfolaire de ces argiles lamellaires et puis, exalte le caractère organique/organophile de cette charge hybride (H. S. Hsu, M. C. Wang, J. J. Lin, Applied Clay Science, 56, 2012, 53-62). La charge devient ainsi facilement « exfoliable » dans le réseau du polymère ce qui permet d’améliorer la qualité du matériau en assurant un bon écoulement ce qui se traduit par des propriétés mécaniques remarquables. Bien qu’efficace, il est à noter que la toxicité des amines, utilisées pour la modification initiale de la montmorillonite, constitue une problématique quand ces matériaux sont destinés pour des applications médicales ou alimentaires. La recherche d’une nouvelle technologie permettant de fabriquer des films de chitosane de bonne qualité et avec des propriétés biologiques, barrières et mécaniques améliorées est un sujet d’actualité (J. W. Rhim, S. I. Hong, H. M. Park, P. K. W. Ng, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54, 5814-5822 ; A. Casariego, B. W. S. Souza, M. A. Cerqueira, J. A. Teixeira, L. Cruz, R. Diaz, A. A. Vicente, Food Hydrocolloids, 23, 2009, 1895-1902 ; Y. Xu, M. A. Hanna, Journal of Applied Polymer Science, 99, 2006, 1684-1691). Dans cette perspective, nous avons synthétisé des molécules de thiabendazole, connues pour leurs propriétés herbicides et fongicides et comme anthelminthique pour les animaux (L. Crocetti, A. Maresca, C. Temperini, R. A. Hall, A.

Scozzafava, F. A. Muhlschlegel, C. T. Supuran, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 19, 2009, 1371-1375 ; N. S. Pawar, D. S. Dalal, S. R. Shimpi, P. P. Mahulikar, *European Journal of Pharmaceutical Science*, 21, 2004, 115-118 ; E. Horne, T. Coyle, M. O’Keefe, M. Alvinerie, P. Galtier, D. L. Brandon, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 2003, 5552-5555). Ces molécules sont conçues de façon à être intercalées dans l’espace interfolaire de la montmorillonite et donc d’augmenter la distance entre les feuillets. A partir de ces argiles modifiées, des films de chitosane renforcés sont ensuite préparés. Les effets synergétiques entre le polymère de chitosane biologiquement actif, la montmorillonite et le thiabendazole connu pour ses propriétés fongicides, sont des éléments qui devraient améliorer les performances biologiques de ces matériaux.

Description détaillée de l’invention :

Le but de la présente invention est de préparer un nouveau matériau composite à base de produits naturels (argile, biopolymère) et des molécules bioactives. Dans cette perspective, nous avons synthétisé des molécules dérivés de thiabendazole, connues pour leurs propriétés herbicides et fongicides et comme anthelminthique pour les animaux.

Ainsi, nous avons synthétisé une molécule amphiphile de formule (I)



(I)

Ou ,

R1 : C_nH_{2n+1} avec $n = 1-20$; $C_nH_{2n}OH$ avec 1-4 ou $C_nH_{2n}-SO_3H$ avec 1-4

R2 : C_nH_{2n+1} avec $n = 1-20$

$X^- = Cl^-, Br^-, I^-, CH_3SO_4^-, CH_3COO^-$

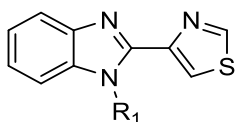
Selon des variantes de l’invention, les radicaux R1 et R2 et X sont

(A): $R1 = C_8H_{17}$, $R2 = CH_3$, et $X^- = I^-$

(B): $R_1 = C_{10}H_{21}$, $R_2 = CH_3$ et $X^- = I^-$

(C): $R_1 = C_{12}H_{25}$, $R_2 = CH_3$ et $X^- = I^-$

Dans une première étape de l'invention, il est prévu de procéder à la préparation d'une molécule de formule (II) :

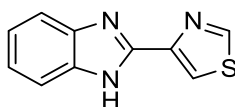


(II)

Dans laquelle :

$R_1 : C_nH_{2n+1}$ avec $n = 1-20$; $C_nH_{2n}OH$ avec 1-4 ou $C_nH_{2n}-SO_3H$ avec 1-4

Le procédé de préparation de ladite molécule (II) comprend la réaction de thiabenzodazole de formule (III) en présence d'une base, d'un solvant et d'un catalyseur de transfert de phase.



(III)

La deuxième étape concerne la de préparation d'une molécule amphiphile de formule (I)

Dans laquelle :

$R_1 : C_nH_{2n+1}$ avec $n = 1-20$; $C_nH_{2n}OH$ avec 1-4 ou $C_nH_{2n}-SO_3H$ avec 1-4

$R_2 : C_nH_{2n+1}$ avec $n = 1-20$

$X^- = Cl^-, Br^-, I^-, CH_3SO_4^-, CH_3COO^-$

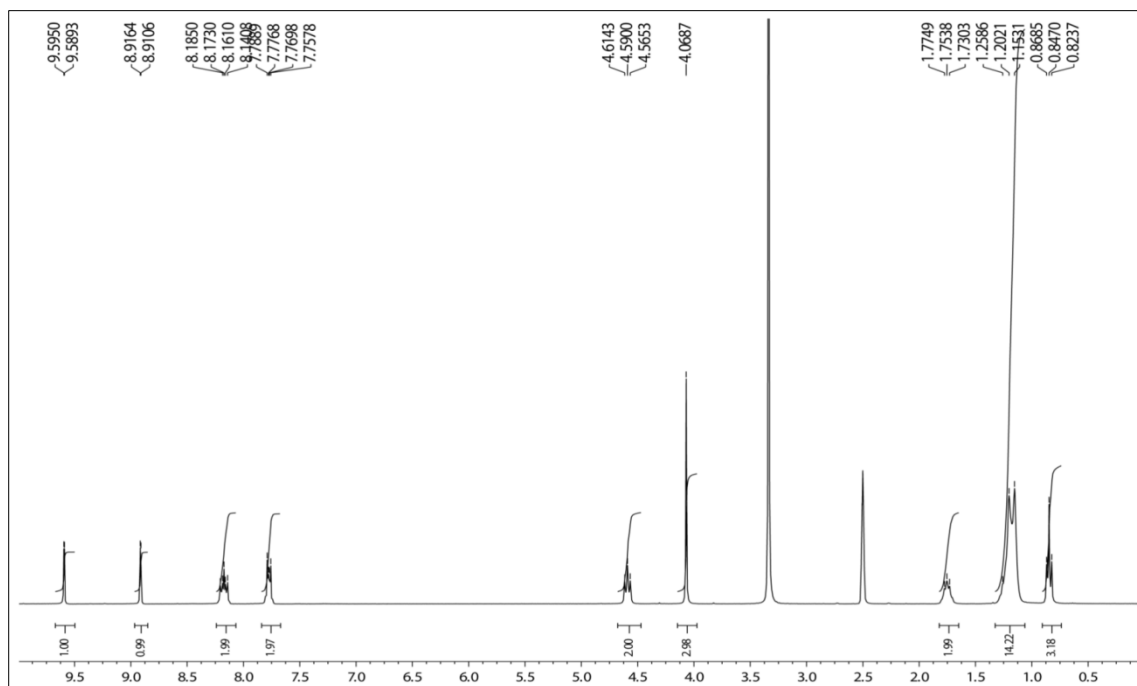
Ledit procédé comprend la réaction d'un composé de formule (II) avec un produit de formule R-X avec $R = C_nH_{2n+1}$ avec $n = 1-20$ et $X^- = Cl^-, Br^-, I^-, CH_3SO_4^-, CH_3COO^-$ sous irradiation micro-onde pour obtenir le produit d'alkylation de formule (I)

En troisième étape, nous avons procédé à l'élaboration d'une argile modifiée. Ladite argile comprend au moins une des molécules amphiphiles de formule (I).

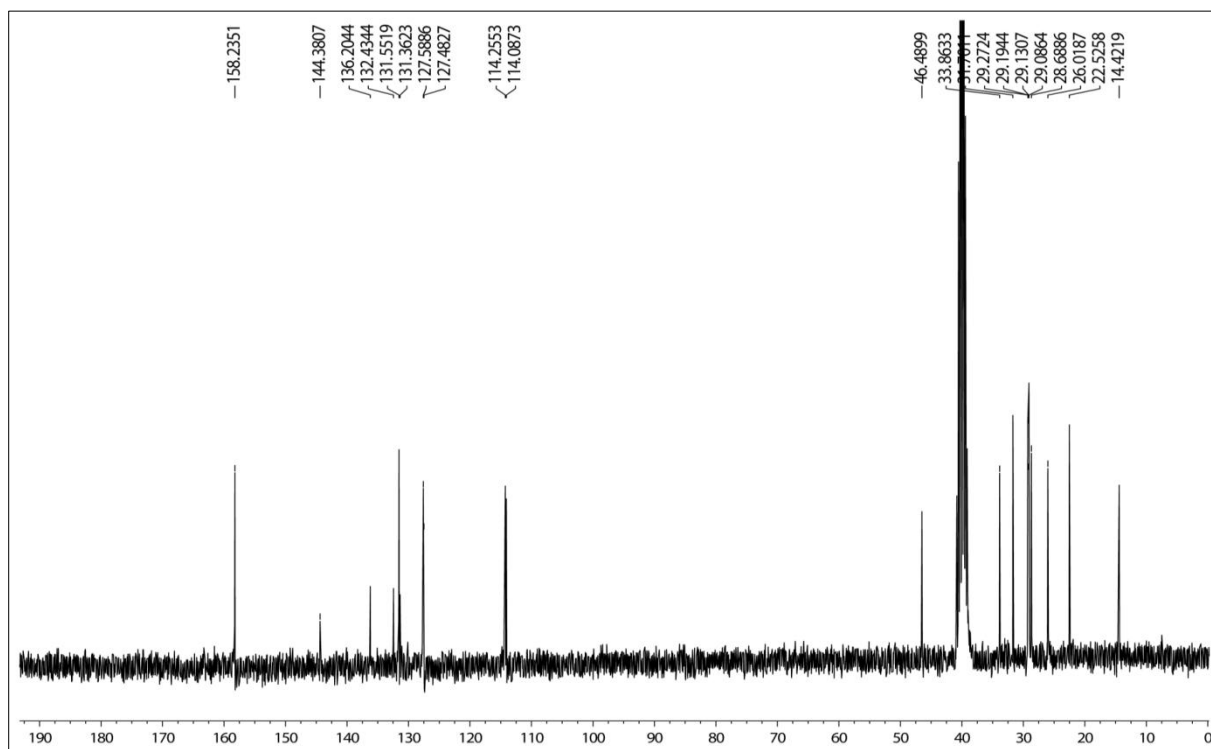
En dernière phase, nous avons procédé à la fabrication d'un film biocomposite en combinant un polysaccharide et l'argile modifiée décrite précédemment.

Brève description des dessins :

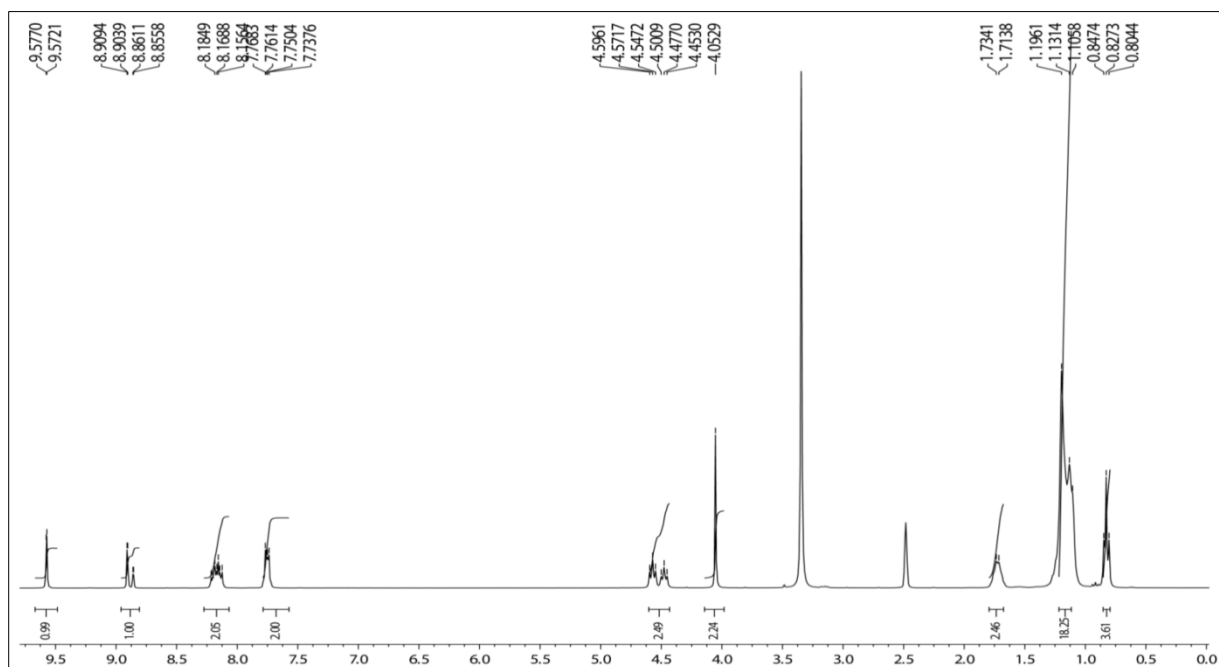
La figure 1 est un spectre RMN ^1H de la molécule amphiphile Tbz-C10-Me



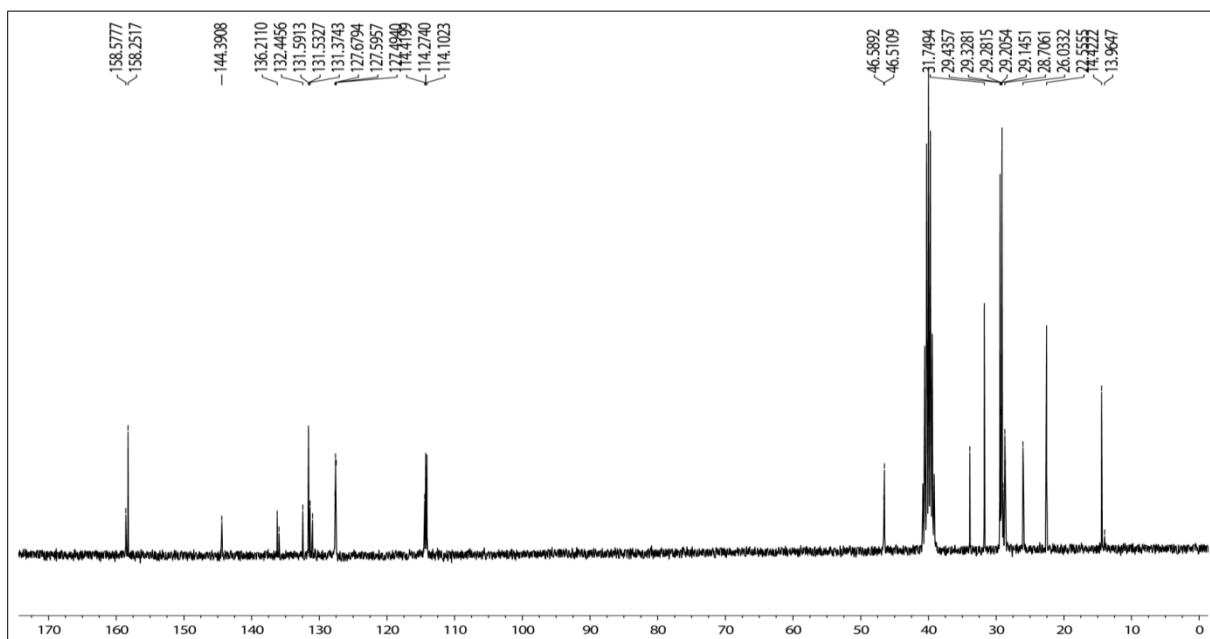
La figure 2 est un spectre RMN ^{13}C de la molécule amphiphile Tbz-C10-Me



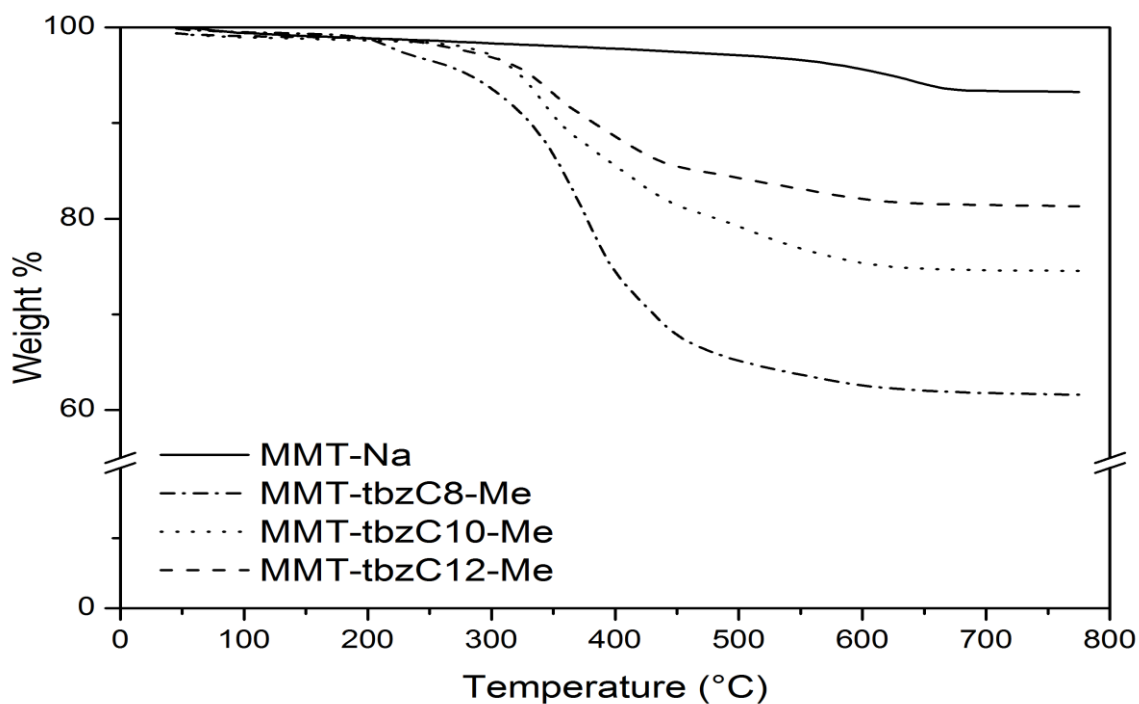
La figure 3 est un spectre RMN ¹H de la molécule amphiphile Tbz-C12-Me



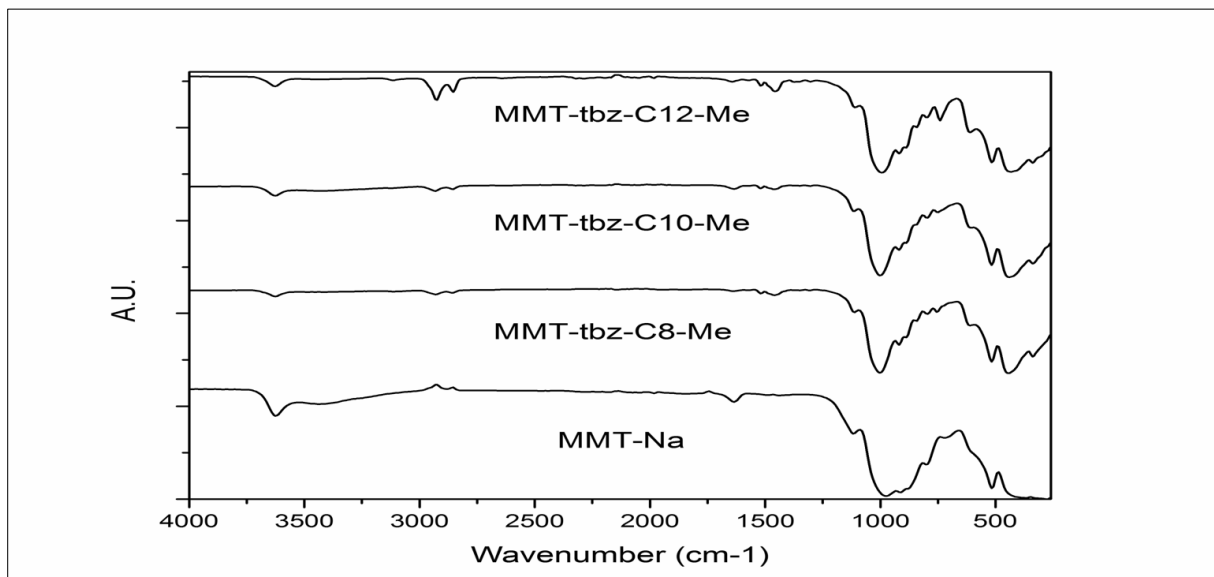
La figure 4 est un spectre RMN ¹³C de la molécule amphiphile Tbz-C12-Me



La figure 5 représente les courbes de l'analyse thermogravimétrique des argiles modifiées avec différents surfactants.



La figure 6 représente les spectres FTIR des argiles modifiées



La figure 7 représente la photo du matériau biocomposite obtenu sous forme de film homogène.



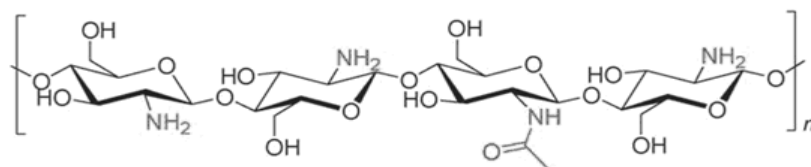
V.1. Exemples :

V.1.1. Argile : Montmorillonite

La montmorillonite utilisée, est un produit commercial qu'est la MMT-Na (Cloisite Na⁺) commercialisée par Southern Clay Products et possédant une distance interfolaire de 1.17 nm

V.1.2. Polysaccharide : Chitosane :

Le chitosane utilisé étant un copolymère possédant à la fois des groupements amine et acétamide. Ces groupements sont distribués d'une manière aléatoire. Le degré de déacétylation est estimé à 90%.



V.1.3. Surfactant : ThiabendazoleN,N-alkylés :

Plusieurs molécules amphiphiles de thiabendazole-N,N-alkylées ont été employées dont les structures sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1

Référence	R ₁	R ₂	Nomenclature
Tbz-C ₈ -Me	C ₈ H ₁₇	CH ₃	3-méthyl-1-octyl-2-(1,3-thiazol-4-yl)-1H-1,3-benzodiazol-3-ium iodide
Tbz-C ₁₀ -Me	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	1-décyl-3-méthyl-2-(1,3-thiazol-4-yl)-1H-1,3-benzodiazol-3-ium iodide
Tbz-C ₁₂ -Me	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	1-dodécyl-3-méthyl-2-(1,3-thiazol-4-yl)-1H-1,3-benzodiazol-3-ium iodide

Le choix des molécules dérivées du thiabendazole est émané de notre volonté à tirer profit de l'activité biologique de ces molécules tout en augmentant la distance interfolaire de la montmorillonite. Dans cette perspective, nous avons alkylé le thiabendazole au niveau des deux atomes d'azote par des halogénures d'alkyle. Cette réaction s'effectue en deux étapes, par utilisation de la catalyse par transfert de phase dans la première, ce qui permet d'isoler une série de molécules mono-alkylées, et

puis, une deuxième alkylation permet d'obtenir la forme zwitterionique souhaitable pour l'échange avec le Na de la montmorillonite.

Nous avons particulièrement constaté que l'utilisation de la technique « micro-onde » lors de la synthèse permet d'accélérer le temps de la réaction (10 min) au lieu de 24 heures et d'améliorer le rendement en produits obtenus.

V.2. Protocole expérimental :

A une solution de 1 g (4.97 mmoles) du thiabendazole et 4.97 mmoles de bromure d'alkyle dans 20 mL de N,N-diméthylformamide, on ajoute 0.68 g (4.97 mmoles) de bicarbonate de potassium et 10 mol% de bromure de tétra-n-butylammonium. On porte le mélange, sous agitation énergétique, à la température ambiante. Après filtration des sels minéraux, le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est recristallisé dans l'éthanol pour obtenir 1-alkyl-thiabendazole (tbz-Cx).

V.2.1. Préparation des argiles modifiées

La montmorillonite est un matériau inorganique qui se présente sous forme de feuillets lamellaire possédant une distance d_{001} bien définie. La bonne dispersion de ce matériau dans un polymère est facilitée par la modification de ce minéral (par ajout de molécules organiques par greffage en surface ou par échange cationique) et l'augmentation de l'espace interfolaire des galeries.

Nous avons utilisé l'échange cationique comme méthode de modification. La substitution est réalisée dans un mélange eau, éthanol ; car le gonflement de l'argile facilite la diffusion des molécules organiques à l'intérieur des galeries et augmente de ce fait leur accessibilité au sodium ce qui conduit à une substitution totale des métaux et à l'insertion complète des molécules de thiabendazoles. Après filtration de la suspension et séchage du matériau solide, l'introduction de ces molécules organiques dans les feuillets de l'argile confère à ce dernier un caractère organophile et entraîne en plus une augmentation de la distance interfolaire. Ce dernier paramètre joue un rôle très important lors de la préparation du film puisque l'argile modifiée se disperse beaucoup plus facilement dans le polymère.

Ces argiles modifiées ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) pour confirmer l'existence de molécules de nature organique, par analyse thermogravimétrique (ATG) pour évaluer la stabilité thermique de ces matériaux et puis, par diffraction des rayons X (DRX) pour quantifier l'expansion de la distance interfolaire après intercalation des molécules de thiabendazole alkylées.

V.2.2. Préparation des bio-composites chitosane-argiles modifiées

Des films de bio-composites chitosane-argile modifiées contenant en poids 95% de chitosane et 5% d'argile modifiée ont été préparés comme suite. Dans un premier temps, le chitosane (500 mg) est solubilisé dans 100mL d'eau acidifiée (1%) par ajout d'acide acétique. La solution acide permet de transformer les groupements « amine » du chitosane en groupement « ammonium » ce qui facilite la solubilisation du polymère de chitosane. Ensuite, y sont ajouté 25mg d'argile dispersée dans l'eau. Après agitation pendant 3 heures pour bien homogénéiser la solution, cette dernière est laissée sans agitation pendant trois jours. L'évaporation du solvant permet de générer des films transparents comme indiqué sur la photo (figure 7).

Les matériaux biocomposites obtenus sont caractérisés par infra-rouge et par diffraction des rayons X.

V.2.3. Procédure de caractérisation

a. La diffraction des rayons X (DRX)

Au cours de cette étude, nous avons analysé les différents échantillons se présentant sous forme de poudre (argiles et argiles modifiées) et sous forme de films de biocomposites (chitosane-argile modifiée).

Les enregistrements ont été réalisés à température ambiante au moyen d'un diffractomètre (Bruker D8), utilisant la raie $\text{CuK}\alpha$ du cuivre et sous une tension de 40 kV et une intensité de 100 mA. Le pas d'enregistrement est 0.1°/ seconde pour un angle d'incidence 2θ variant entre 0.7 et 9°.

La diffraction des rayons X permet de confirmer la périodicité des lamelles des argiles et particulièrement d'évaluer l'écart entre les feuillets avant et après traitement organophile. En effet, la position de la réflexion (001) permet de déterminer, par application de la loi de Bragg, la périodicité d_{001} qui est la somme de l'épaisseur du feuillet et de l'espace interfolaire. Dans le cas du biocomposite, la diffraction des rayons X (DRX) permet d'évaluer le caractère de la dispersion de l'argile au sein de la matrice polymère, à savoir une intercalation ou une exfoliation partielle ou complète.

b. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre la perte en masse d'un composé en fonction de la température de chauffage. Les analyses ont été réalisées sous air à l'aide d'un appareil du modèle TA instruments avec une montée en température de 20°C/min entre 20 et 800°C. La masse des échantillons introduite est de l'ordre de 20 mg. L'appareil utilisé est : Q 500 de TA instruments.

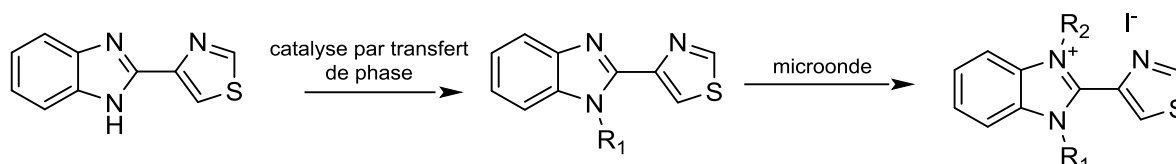
Infra-Rouge à transformée de Fourier.

Au cours de notre étude, l'infrarouge a permis de caractériser les argiles avant et après modification chimique. L'appareil utilisé étant le ABB BOMEM à transformée de fourrier.

I. Exemples:

VI.1. Molécules amphiphiles dérivées du thiabendazole.

La synthèse des molécules amphiphiles N,N-alkylées dérivées du thiabendazole a été réalisée en deux étapes en utilisant la voie microonde pour activer davantage les substrats de départ.



Ainsi, la première étape consiste en la réaction d'alkylation de thiabendazole avec différents groupements alkyles dans les conditions de la catalyse par transfert de phase liquide solide, en utilisant le carbonate de potassium comme base, le bromure de tétra-n-butyl ammonium comme catalyseur. Les produits intermédiaires ont été tous isolés et bien caractérisés.

La deuxième étape consiste en la quaternisation de l'azote en position 1 du benzimidazole, cette réaction est effectuée par irradiation micro-onde de l'intermédiaire obtenu dans la réaction précédente en présence d'iodure de méthane pendant 15 min. le sel de thiabendazolium obtenu est isolé par précipitation.

VI.1.1. Caractérisation des molécules amphiphiles dérivés du thiabendazole :

Les structures des composés mono alkylés et N,N-alkylés ont été élucidées sur la base des données spectroscopique IR, RMN 1H et RMN ^{13}C .

Les spectres de RMN 1H montrent, en plus des signaux caractéristiques de l'hétérocycle du thiabendazole, des signaux typiques des chaînes hydrophobes introduites par les deux N-alkylation.

VI.2. Montmorillonite modifiée :

Les molécules amphiphiles N,N-alkylées du thiabendazole ont été ensuite utilisées pour l'élaboration des argiles organophiles. Grâce à leur caractère zwiterionique, l'intercalation de ces molécules à l'intérieur des galeries a été réalisée facilement par échange cationique avec le sodium localisé à l'intérieur. Nous avons étudié l'intercalation de trois molécules dérivées du thiabendazole possédant différentes chaînes ramifiées (C8, C10 et C12).

V.2.1. Le mode opératoire

Le mode opératoire appliqué est le suivant :

Dans un erlenmeyer de 250 mL contenant un barreau magnétique, on introduit 100 mL d'un mélange d'eau/éthanol et 0.5 g de la montmorillonite ; le mélange est porté à une température de 80°C, sous une forte agitation. Après une heure d'agitation, est ajoutée une solution de 20 mL d'éthanol contenant 2CEC de thiabendazolium. Le mélange est chauffé à 80°C pendant 3 heures d'agitation. Le matériau est récupéré par filtration, puis lavé 3 fois à l'eau distillée chaude. Ensuite, l'argile est séchée à 60°C pendant 12 heures avant d'être broyée.

VI.2.2. Caractérisation par infrarouge :

L'infrarouge est un moyen très efficace pour la confirmation du confinement des molécules organiques dans des matrices inorganiques. Après modification de la montmorillonite, nous avons noté en particulier l'apparition de signaux à 2921 et 2852 cm^{-1} caractéristiques du groupement méthylène (CH_2), ce qui démontre l'efficacité de l'échange cationique.

VI.2.3. Diffraction des rayons X (détermination de la distance interfolaire) :

En comparant les distances interfolaires de la MMT non modifiée avec ses analogues modifiées, nous avons remarqué un élargissement de l'espace interfolaire de la montmorillonite, illustré par un déplacement sensible du plan de diffraction (001) vers les petits angles. La substitution des cations sodiques par des molécules amphiphiles du thiabendazole provoque en effet un écartement de l'espace interfolaire.

Les résultats obtenus par DRX sont présentés dans le tableau 1.

VI.2.4. L'analyse thermogravimétrique des argiles modifiées :

La figure 5 montre les courbes ATG de la montmorillonite modifiée avec les trois molécules amphiphiles. La stabilité des dérivés du thiabendazole a été augmentée significativement. La

dégradation de ces molécules commence à 300°C ce qui montre que ces matériaux sont adaptés à toute utilisation dans cette gamme de température.

VI.3. Biocomposites « chitosane-MMT modifiée » :

La modification de la montmorillonite avec les molécules amphiphiles dérivées du thiabendazole confère à cette argile un caractère organophile. L'enroulement de ces charges dans un polymère d'origine naturelle, le chitosane, permet de séquestrer les molécules du thiabendazole dans le matériau tout en renforçant le biocomposite qui en résulte. Le matériau est obtenu en plus sous forme d'un film homogène. L'élargissement de la distance interfolaire facilite également la dispersion de la charge inorganique et améliore les propriétés du matériau comme démontré dans le domaine des nanocomposites. Il est également intéressant de noter que le chitosane comporte des groupements ammoniums qui peuvent eux même diffuser à l'intérieur des galeries et donc favoriser l'intercalation et/ou l'exfoliation des feuillets. Une photo du matériau est présentée sur la figure 7. Le spectre infrarouge du matériau montre l'existence de pic à 2921 et 2852 cm^{-1} . La diffraction des rayons X (DRX) montre que l'argile modifiée est totalement exfoliée dans la matrice du polymère. Cette exfoliation est d'autant faciliter par l'intercalation initiale du surfactant qui dépend elle-même de la longueur de la chaîne alkyle greffée sur la molécule du thiabendazole.

Le tableau 2. Illustre cette variation.

Références	$2\theta^\circ$	Distance interfolaire (nm)
MMT-Na	7.3	1.21
MMT-tbz-C8-Me	6.7	1.31
MMT-tbz-C10-Me	5.3	1.66
MMT-tbz-C12-Me	3.8	2.32
Film MMT-tbz-C8-Me		-----
Film MMT-tbz-C10-Me		-----
Film MMT-tbz-C12-Me		-----

---- : exfoliation

II. Revendications :

Procédé de fabrication d'un biocomposite comprenant au moins les étapes suivante :

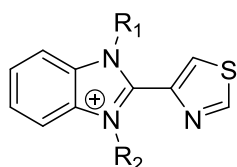
La modification de l'argile avec des molécules amphiphiles par procédé d'exfoliation.

L'enroulement de ces charges dans un polymère d'origine naturelle

Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polysaccharide est tel que le : la chitine, chitosane, cellulose, amidon, alginate, dextrine, carraghénane.

Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'argile est choisie parmi la famille de la montmorillonite, la beidellite, le talc, la stevensite, la sépiolite, la saponite, la pyrophyllite, la kaolinite.

Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la molécule amphiphile bioactive dérivée du thiabendazole est de type :



(I)

Dans laquelle :

R1 : C_nH_{2n+1} avec $n = 1 - 20$; $C_nH_{2n}-OH$ avec $n = 1 - 4$; ou $C_nH_{2n}-SO_3H$

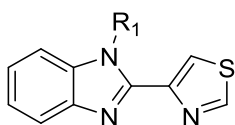
avec $n = 1 - 4$;

R2 : C_nH_{2n+1} avec $n = 0 - 20$; $C_nH_{2n}-OH$ avec $n = 1 - 4$; ou $C_nH_{2n}-SH$

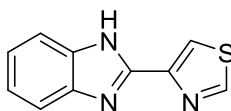
avec $n = 1 - 4$;

X- : Cl^- , Br^- , I^- , $CH_3SO_4^-$, $C_6H_5SO_3^-$, ou CH_3COO^-

Obtenue par greffage de chaîne hydrophobe, de la molécule de départ de type (III), dans les conditions de la catalyse par transfert de phase en présence d'un solvant polaire aprotique, une base faible et d'un catalyseur, suivie par une quaternisation de la molécule de type (II).



(II)



(III)

Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le solvant polaire aprotique est choisi parmi le groupe constitué par l'acétone, méthyl éthyl acétone, diméthylsulfoxyde, diméthylformamide, acétonitrile, acétate d'éthyle et pyridine.

Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la base est choisie parmi le groupe constitué par le carbonate de lithium, le carbonate de sodium, le carbonate de potassium et le carbonate de césium.

Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le catalyseur de transfert de phase est choisi parmi le groupe constitué des sels d'ammonium quaternaires et les sels de phosphoniums.

Procédé selon les revendications 3 et 6 caractérisé en ce que le catalyseur de transfert de phase est le bromure de tetra-n-butylammonium ou le chlorure de triméthylbenzylammonium.

Procédé selon les revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le procédé est réalisé à température ambiante.

Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la quaternisation est réalisée sous irradiation micro-onde pendant 30 minutes.

Biocomposite obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

Conclusion générale

Les travaux réalisés dans cette thèse s'inscrivent dans le contexte d'élaboration de nouveaux matériaux composites et nanocomposites à base d'argile. Ces travaux apportent une nouvelle contribution à la recherche menée au laboratoire de « Chimie Organique Hétérocyclique de Rabat » concernant l'utilisation des molécules organique hétérocyclique synthétisées au sein pour la modification des argiles et dans le cadre d'une convention entre la faculté des sciences de Rabat et la Fondation MAScIR (Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research).

La première partie de notre étude a été consacrée aux traitements organophiles des argiles et à l'élaboration de nanocomposites en utilisant comme matrice polymère le polypropylène, et le polyéthylène. Nous nous sommes intéressés plus spécialement à la modification organophile de la montmorillonite sodique. Les surfactants utilisés sont des dérivés du benzimidazole et du thiabendazole, le choix de ces deux familles de molécules a été basé sur leurs propriétés thermiques, leurs activités biologiques, ainsi que sur la possibilité d'insertion des groupements fonctionnelles capables d'améliorer la compatibilité entre l'argile et la matrice polymère.

Dans le deuxième et le troisième chapitre, nous avons utilisé la méthode d'échange cationique pour rendre la montmorillonite organophile, pour cela deux séries de surfactants dérivés de benzimidazole et de thiabendazole ont été synthétisés. L'intercalation de ces nouveaux tensioactifs cationiques à l'intérieur de la galerie de la montmorillonite, induit une expansion importante de la distance interfoliaire. Des études comparatives ont montré une amélioration significative de la stabilité thermique de ces nouveaux matériaux par rapport aux organo-argiles commerciales (Cloisite 20A, Cloisite 30B).

Lorsque nous avons utilisé le Polypropylène comme matrice polymère, nous avons obtenu des nanocomposites exfoliés, alors que le polyéthylène haute densité (HDPE) conduit à la formation de nanocomposites intercalés avec une bonne dispersion. Ce résultat peut être expliqué par la différence de polarité entre les deux matrices polymères (un polaire et l'autre apolaire). Les propriétés de traction, le module de Young et la stabilité thermique ont été remarquablement améliorées par l'incorporation des MMT-Bz dans les matrices polymères.

Dans le quatrième chapitre, nous avons utilisé la méthode de complexation pour la préparation des hybrides montmorillonite-complexes de métaux de transition. Pour cela nous avons décrit deux différentes voies: la première est une intercalation directe du complexe de

Nickel et de Cobalt; la seconde est l'échange cationique du sodium par le Co ou le Ni, puis l'interaction d'un ligand libre dans la montmorillonite. La diffraction des rayons X sur poudre, l'infrarouge et l'analyse thermogravimétrique, ont montré que les complexes métaux-thiabendazole et le thiabendazole libre ont été intercalés avec succès dans l'espace intercalaire de la montmorillonite. Le thiabendazole intercalé forme des complexes métal-thiabendazole $M(TBZ)_2$ dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite; ces résultats ont été justifiés par l'espacement de la distance d_{001} et la présence des bandes de vibration du complexe. Par conséquent, les hybrides MMT-complexes préparés peuvent être de bons candidats qui combinent entre la livraison des médicaments et les propriétés catalytiques.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons utilisé un biopolymère comme matrice, qui est le chitosane. Dans la première étude, de nouveaux matériaux ont été obtenus par inversion de pH de la dispersion d'argile-chitosane suivie par un séchage supercritique de CO_2 . Les microsphères résultantes, donnent accès à une nouvelle famille de matériaux hybrides organiques-inorganiques avec une porosité hiérarchique. Selon le rapport de l'argile-chitosane, la surface spécifique de ces matériaux varie entre 170 et 321 m^2/g . La simplicité de cette méthode est illustrée par la non nécessité d'utilisation de hautes températures et pressions, qui sont utilisées dans les techniques de mélange à l'état fondu pour la dispersion de la charge dans le polymère. Les microsphères, décrites dans ce travail, prennent leurs avantages de la réactivité des groupes $-NH_2$ du chitosane et de la stabilité des galeries d'argile. En effet, ces microsphères d'argile-chitosane, avec de micro- et macro-porosité indépendantes, peuvent être utilisées dans l'adsorption et dans la biocatalyse ou la catalyse hétérogène.

La seconde étude concerne la fabrication des bio-composites utilisables dans le domaine agroalimentaire à base de biomatériaux; notamment l'argile et les polysaccharides.

Des surfactants bioactifs ont été synthétisés par alkylation des dérivés du thiabendazole en catalyse par transfert de phase, suivie par une quaternisation sous irradiation microonde. Ces intercalants ont été introduits entre les feuillets de la montmorillonite par une réaction d'échange cationique. La préparation de bio-films a été réalisée par dispersion de l'argile modifiée dans une solution de polysaccharide.

La diffraction des rayons X (DRX) montre que la montmorillonite modifiée a été totalement exfoliée dans la matrice polymère. Cette exfoliation est facilitée par l'intercalation initiale du surfactant qui dépend elle-même de la longueur de la chaîne alkyle greffée sur la molécule du thiabendazole.

Ces bio-films sont des candidats potentiels pour des applications comme l'emballage alimentaire (pour améliorer et/ou augmenter la conservation des denrées alimentaires) et pour toute utilisation biologique dans le domaine biomédical (pansement et autres).

Ce travail ouvre la voie pour concevoir des agents tensioactifs plus sophistiqués et leur utilisation pour la modification des argiles. Des travaux similaires peuvent être appliqués à d'autres systèmes commercialement intéressants, comme les nanocomposites à base de PA-6, PET.

D'autres travaux sont nécessaires pour mieux comprendre l'influence de la polarité et de la longueur de la chaîne hydrocarboné des surfactants sur la structure ainsi que sur les propriétés physico-chimiques des nanocomposites produits.

Résumé

Les travaux réalisés dans cette thèse sont divisées en deux grandes parties, la première partie a été consacrée aux traitements organophiles de la montmorillonite et à l'élaboration de nanocomposites en utilisant comme matrice le polypropylène, et le polyéthylène. Les surfactants utilisés sont des dérivés du benzimidazole et du thiabendazole, le choix de ces deux familles de molécules a été basé sur leurs propriétés thermiques, leurs activités biologiques, ainsi que sur la possibilité de fonctionnalisation pour améliorer la compatibilité entre l'argile et le polymère. Le second volet de la thèse traite la synthèse de matériaux biocomposites à base du chitosane. De nouveaux matériaux ont été obtenus par inversion de pH de la dispersion d'argile-chitosane suivie par un séchage supercritique de CO₂. Des bio-films à base du chitosane ont été fabriqués et caractérisés. Ces bio-films sont des candidats potentiels pour des applications comme l'emballage alimentaire et pour toute utilisation biologique dans le domaine biomédical.

Abstract : This research is divided into two main sections, the first is devoted to organophilic treatment of montmorillonite, and development of nanocomposites based on polypropylene, and polyethylene. Surfactants used to modify Montmorillonite are benzimidazole and thiabendazole derivatives; the choice of these two families of molecules is based on their thermal properties, biological activities, as well as the functionalization possibility to improve the compatibility between the clay and the polymer .

The second part of the thesis deals the synthesis of biocomposites based on chitosan:

- New materials have been obtained by reversing the pH of the chitosan-clay dispersion followed by drying in a supercritical CO₂.
- Biofilms based on chitosan were manufactured and characterized. These biofilms are potential candidates for applications such as food packaging and biological use in the biomedical field.

Mots-clefs : benzimidazolium, thiabendazolium, montmorillonite, chitosane, nanocomposites.

Contribution Scientifique

Articles :

1. H. Ennajih, R. Bouhfid, H. Zouihri, E. M. Essassic, S. W. Ng; Acta Cryst. (2009). E65, 2321.
2. H. Ennajih, R. Bouhfid, H. Zouihri, E. M. Essassic, S. W. Ng; Acta Cryst. (2010). E66, o455.
3. H. Ennajih, R. Bouhfid, S. Massip, J. M. Legerb, E. M. Essass; Acta Cryst. (2011). E67, o2260.
4. H. Ennajih, R. Bouhfid, E. M. Essassi, S. W. Ng; Acta Cryst. (2011). E67, o2544.
5. K. Al Mamari, H. Ennajih, R. Bouhfid, E. M. Essassi, S. W. Ng; Acta Cryst. (2012). E68, o1638.
6. K. Al Mamari, H. Ennajih, R. Bouhfid, E. M. Essassi, S. W. Ng; Acta Cryst. (2012). E68, o1664.
7. K. Al Mamari, H. Ennajih, H. Zouihri, R. Bouhfid, S. W. Ng; E. M. Essassi; Tetrahedron Letters 53 (2012) 2328–2331.
8. H. Ennajih, H. Gueddar, A. El Kadib, R. Bouhfid; Applied Clay Science 65–66 (2012) 139–142.
9. H. Ennajih, R. Bouhfid, E. M. Essassi, M. Bousmina, A. El Kadib; Microporous and Mesoporous Materials 152 (2012) 208–213.
10. M. El Achaby, H. Ennajih, F. Z. Arrakhiz, A. El Kadib, R. Bouhfid, E. Essassi, A. Qaiss, Composites: Part B 51 (2013) 310–317.
11. N. Abdulwali, H. Ennajih, A. Guenbour, A. Bellaouchou, R. Al subari, J. Garcia Anton, E. M. Essassi; Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 7(6): 1-8, 2013
12. H. Ennajih, F. Ohmani, R. Bouhfid, E. M. Essassi; St. Cerc. St. CICBIA 2013 14 (3).

Brevets :

1. M. BOUSMINA, E. M. ESSASSI, R. BOUHFID, H. ENNAJIH; Pub. No : (WO2012011793) International Application No: PCT/MA2011/000006.
2. A. EL KADIB; E. M. ESSASSI; R. BOUHFID; H. ENNAJIH; N° de publication : MA 4933 B1; Cl. internationale : C08D 235/00.